

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 243

8. Dezember 1939

Heft 2, S. 113—208

Über Phosphornitril-fluoride. II.¹⁾

Von O. SCHMITZ-DUMONT und ADELE BRASCHOS

Mit 4 Abbildungen im Text

In einer früher erschienenen Arbeit von O. SCHMITZ-DUMONT und H. KÜLKENS¹⁾ wurde über die Fluorierung von Phosphornitrilchloriden durch Umsatz mit den Fluoriden des Silbers, Zinks und Bleis berichtet. Am geeignetsten erwies sich die Reaktion mit Bleifluorid. Wird dieses mit Tri-phosphornitrilchlorid allmählich über 300° erhitzt, so resultiert ein sehr kompliziertes, flüssiges Gemenge von verschieden hoch fluorierten Produkten, die sich auch im Polymerisationsgrad von einander unterscheiden. Aus diesem Gemisch konnte, wie in der ersten Mitteilung¹⁾ berichtet wurde, Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorid $N_4P_4Cl_2F_6$ vom Siedepunkt_{760 mm} 105,9° in hoher Reinheit isoliert werden. Die Trennung der niedrig siedenden, zwischen 45 und 90° übergehenden, höher fluorierten Produkte gestaltet sich relativ schwierig, so daß diese Aufgabe nur von einer beträchtlichen Menge Rohproduktes ausgehend bewerkstelligt werden kann, deren Gewinnung längere Zeit in Anspruch nimmt. Wir haben deshalb zunächst die Isolierung einer höher, bei etwa 130° siedenden Fraktion versucht, deren Existenz aus der Siedepunkt-Zeit-Kurve deutlich zu erkennen war. In der Tat ließen sich durch mehrmaliges Fraktionieren mit Hilfe einer Quarzglas-kolonne aus 79 g Rohprodukt 6,8 g der bei 130° siedenden Fraktion in hoher Reinheit gewinnen.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigten, daß es sich bei der neuen Verbindung um Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid $N_4P_4Cl_4F_4$ handelte. Es ist besonders bemerkenswert, daß bei der Fluorierung von Tri-phosphornitrilchlorid Fluorderivate des Tetrameren erhalten werden. Wie bereits in der ersten Mitteilung¹⁾ erläutert wurde, ist dieser Experimental-

¹⁾ I. Mitteilung vgl. O. SCHMITZ-DUMONT u. H. KÜLKENS, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 189.

befund so zu erklären, daß sich bei der Fluorierungsreaktion zunächst im wesentlichen hochmolekulare Produkte bilden, die bei höherer Temperatur eine Verkrackung erleiden, bei der Spaltstücke verschiedenen Polymerisationsgrades u. a. auch Fluorderivate tetramerer Phosphornitrilverbindungen entstehen.

Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt zwischen $-25,2$ und $-24,9^\circ$. Er liegt also tiefer als der des Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorids (Schmelzp. $-12,4$ bis $-12,1^\circ$). Während somit die Siedepunkte mit zunehmendem

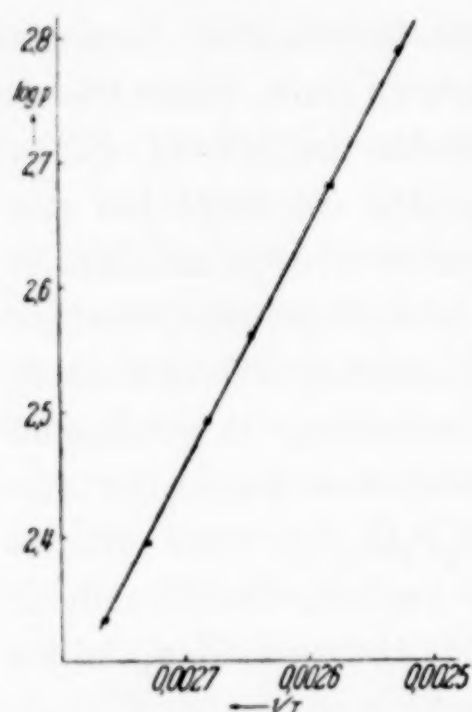


Abb. 1. Dampfdrucke (p) des Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorids

Fluorgehalt sinken, laufen die Schmelzpunkte durch ein Minimum. Die Logarithmen der Tensionen ergeben sich recht genau als lineare Funktion der Quotienten $1/T$, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Auf Grund der graphischen Auswertung der Tensionskurve berechnet sich der Dampfdruck p bei der absoluten Temperatur T nach der Formel

$$\log p = 7,615 - 1911/T \quad (1)$$

Daraus folgt für den Siedepunkt bei 760 mm: $T = 403,7^\circ$ bzw. $t = 130,5^\circ$, für die molare Verdampfungswärme $\lambda = 8742$ cal. und für den TROUTON'schen Quotienten $\lambda/T_s = 21,66$.

Die Dampfdrucke des Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorids ergeben sich aus der Funktion

$$\log p = 7,923 - 1911/T, \quad (2)$$

die sich von der Funktion (1) nur durch das additive Glied unterscheidet. Die Temperaturkoeffizienten der Dampfdrucke stimmen also bemerkenswerterweise für beide Stoffe ($N_4P_4Cl_4F_4$ und $N_4P_4Cl_2F_6$) miteinander überein, d. h. beide Verbindungen haben die gleiche Verdampfungswärme.

Die Dichte wurde bei drei Temperaturen nach der Pyknometermethode bestimmt: $d_{0^\circ} = 1,9568$, $d_{22^\circ} = 1,9266$, $d_{30^\circ} = 1,9162$. Dem entsprechen die Mol.-Vol.: 203,4, 206,5 und 207,6 cm^3 . Durch Interpolation ergibt sich hieraus das Mol.-Vol. bei $13,5^\circ$ zu 205,4 cm^3 , das, wie zu erwarten war, über dem des Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorids ($V_{13,5^\circ} = 194,8$ cm^3) liegt.

Das in unserer ersten Mitteilung¹⁾ beschriebene Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid ($N_4P_4Cl_2F_6$) erleidet in gasförmigem Zustand bei normalem Druck und höheren Temperaturen eine mit

¹⁾ I. Mitteilung vgl. O. SCHMITZ-DUMONT u. H. KÜLKENS, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 189.

der Temperatur zunehmende Dissoziation, wie Dampfdichtebestimmungen bei 207 und 302° beweisen. Die bei den gleichen Temperaturen mit Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid ausgeführten Dampfdichtebestimmungen zeigen, daß auch dieser Stoff eine mit der Temperatur zunehmende Dissoziation erfährt. Sie ist allerdings geringer als die des höher fluorierten Produktes, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist. Die dort angegebenen Dissoziationsgrade sind unter der Annahme berechnet, daß die Dissoziation symmetrisch erfolgt:

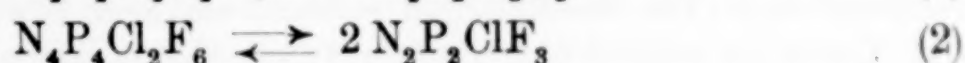
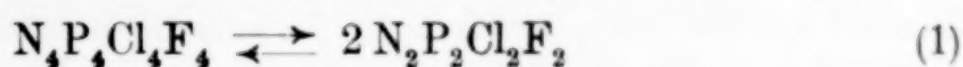


Tabelle 1

Substanz	Mol.-Gew. ber.	Temp. °C	Mol.-Gew. gef.	Diss.-Grad
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$	398	207	365	0,09
		302	256	0,55
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$	365	207	299	0,22
		302	206	0,77

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Neigung zur Dissoziation um so ausgeprägter ist, je mehr Chloratome durch Fluor ersetzt sind. Damit bestätigt sich der in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ bereits ausgesprochene Satz, daß bei der Substitution von Chlor durch Fluor in den Phosphornitril-chloriden die Stabilitäten der höherpolymeren Formen mit zunehmendem Fluorgehalt herabgesetzt wird. In Einklang hiermit stehen Molekulargewichtsbestimmungen, die mit Tetra-phosphornitril-chlorid-Dampf $(\text{NPCl}_2)_4$ bei 302 und 445° ausgeführt wurden²⁾. Für die Mol.-Gewichte wurden die Werte 458,5 und 451 gefunden, während der Formel $(\text{NPCl}_2)_4$ der Wert 464 entspricht. Es konnte also keine nennenswerte Dissoziation festgestellt werden. Danach depolymerisiert sich Tetra-phosphornitril-chlorid bedeutend schwerer als seine fluorierten Derivate.

Die Molekulargewichte des Tetra-phosphornitril-chlorids wurden unter vermindertem Druck (40 mm Hg) bestimmt mittels einer Apparatur, die bei konstant gehaltenem Volumen arbeitet und gestattet, die durch das Verdampfen der Substanz erzeugte Druckerhöhung an einem mit Paraffinöl gefüllten Differential-

¹⁾ I. Mitteilung vgl. O. SCHMITZ-DUMONT u. H. KÜLKENS, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 189.

²⁾ Diese Molekulargewichtsbestimmungen wurden von Herrn H. WETZLER ausgeführt (Diss. Bonn 1939).

manometer abzulesen (näheres vgl. im Versuchsteil). Die Druckverminderung wurde angewandt, um die Siedetemperatur des Tetra-phosphornitril-chlorids unterhalb derjenigen Temperatur zu halten, bei der sich die geschmolzene Substanz bereits mit größerer Geschwindigkeit polymerisiert. Für die Beurteilung der Molekulargewichtsbestimmungen ist folgendes zu berücksichtigen. Die Dissoziation des Tetra-phosphornitril-chlorids ist eine Reaktion, die durchaus nicht sehr schnell zu verlaufen braucht. Die Molekulargewichtsbestimmungen waren innerhalb höchstens 7 Minuten beendet und es ist möglich, daß sich innerhalb dieser kurzen Zeit das Dissoziationsgleichgewicht noch nicht eingestellt hat. Weiter muß man bedenken, daß eine teilweise Polymerisation in gasförmigem Zustand erfolgen kann, wodurch die partielle Dissoziation wenigstens teilweise verdeckt wird. Die Molekulargewichtsbestimmungen beweisen also noch nicht, daß Tetra-phosphornitril-chlorid überhaupt keine Dissoziation bei den Versuchstemperaturen erleiden kann, sondern weisen nur darauf hin, daß die Neigung des Chlorides zur Depolymerisation geringer ist als die seiner Fluor-derivate. In einer Untersuchung, über die demnächst berichtet wird¹⁾, konnte in der Tat gezeigt werden, daß auch Tetra-phosphornitril-chlorid bei höheren Temperaturen eine teilweise Spaltung (Depolymerisation) neben einer partiellen Polymerisation erfährt unter Herausbildung eines temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtes: in diesem System befinden sich Trimeres, Tetrameres und höherpolymere Formen nebeneinander.

Wie früher berichtet²⁾, verwandelt sich Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid $N_4P_4Cl_2F_6$ beim Erhitzen auf 300° unter Druck in ein kautschukähnliches, hochmolekulares Produkt, das dem Phosphornitril-chlorid-Kautschuk gleicht, sich aber leichter thermisch depolymerisieren läßt. Auch Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid liefert beim Erhitzen unter Druck einen Phosphornitril-chlorfluorid-Kautschuk. Auf Grund der Untersuchungen von R. SCHENCK, K. H. MEYER, P. RENAUD und A. M. DE FICQUELMONT kann man sich heute ein gutes Bild von der Struktur des Phosphornitril-chlorid-Kautschuks machen³⁾. Er besteht aus einer hochmolekularen Komponente und niedermolekularen Bestandteilen. Erstere setzt sich zusammen aus langen, vielleicht teilweise untereinander verketteten Fadenmolekülen, die ein Netzwerk bilden, in

¹⁾ Über die Polymerisation und Depolymerisation von Phosphornitril-chloriden; vorgetragen auf der Tagung der Dtsch. Bunsengesellschaft zu Danzig 1939; Referat vgl. Angew. Chem. **52** (1939), 498 und Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 651.

²⁾ I. Mitteilung vgl. O. SCHMITZ-DUMONT u. H. KÜLKENS, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 189.

³⁾ R. SCHENCK u. G. RÖMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924), 1343; K. H. MEYER, W. LOTMAR u. G. W. PANKOW, Helv. chim. Acta **19** (1936), 930; P. RENAUD, Compt. rend. **194** (1932), 2054, Ann. Chim. **11** [3] (1935), 443; A. M. DE FICQUELMONT, Compt. rend. **204** (1937), 689.

das die Niederpolymeren eingelagert sind. Es ist anzunehmen, daß auch der Phosphornitril-chlorfluorid-Kautschuk die gleiche Struktur besitzt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur werden zunächst die in das Netzwerk der hochpolymeren Komponente eingelagerten niederpolymeren Produkte entweichen, worauf schließlich eine Verkrackung des hochmolekularen Anteils erfolgt. Wie wir in der zitierten Untersuchung „Über die Polymerisation und Depolymerisation der Phosphornitril-chloride“¹⁾ zeigen konnten, führt die Polymerisation dieser Stoffe zu einem Gleichgewicht. Die im Phosphornitril-chlorid-Kautschuk enthaltene niedermolekulare Komponente wird also nicht einheitlich sein, sondern alle möglichen Polymerisationsgrade besitzen, so daß beim thermischen Abbau schon deshalb kein einheitliches Reaktionsprodukt erwartet werden kann. Auch die hochmolekulare Komponente wird bei der Verkrackung in verschieden große Bruchstücke zerfallen, deren Polymerisationsgrad von der jeweils vorhandenen Verkrackungstemperatur bedingt wird. Bei dem thermischen Abbau des aus Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid gewonnenen Kautschuks erwarteten wir dementsprechend ein Gemisch von nieder- und höherpolymeren Verbindungen. Das Ergebnis der bei normalem Druck vorgenommenen Verkrackung entsprach dem jedoch nicht vollständig.

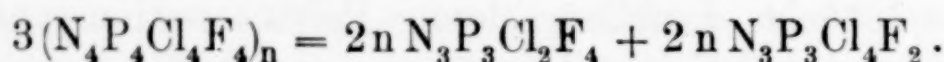
Beim vorsichtigen Erhitzen des Chlorfluorid-Kautschuks entweichen schon bei 250° flüchtige Produkte, die wahrscheinlich als niedermolekulare Komponente in dem hochmolekularen Produkt sozusagen gelöst waren. Bei weiterer Steigerung der Temperatur bis auf 400° konnte der Kautschuk bis auf einen unbedeutenden Rest (3% der Gesamtmenge)²⁾ in flüchtige Phosphornitril-chlorfluoride verwandelt werden. Das Reaktionsgemisch siedete zwischen 93° und 142°, war also, wie zu erwarten, nicht einheitlich. Die Gesamtmenge ließ sich in zwei Hauptfraktionen (Siedegrenzen: 115—117° und 140—142°) zerlegen. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung war die niedriger siedende mit Tri-phosphornitril-dichlor-tetrafluorid $N_3P_3Cl_2F_4$ und die höher siedende mit Tri-

¹⁾ Über die Polymerisation und Depolymerisation von Phosphornitril-chloriden: vorgetragen auf der Tagung der Dtsch. Bunsengesellschaft zu Danzig 1939; Referat vgl. Angew. Chem. 52 (1939), 498 und Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 651.

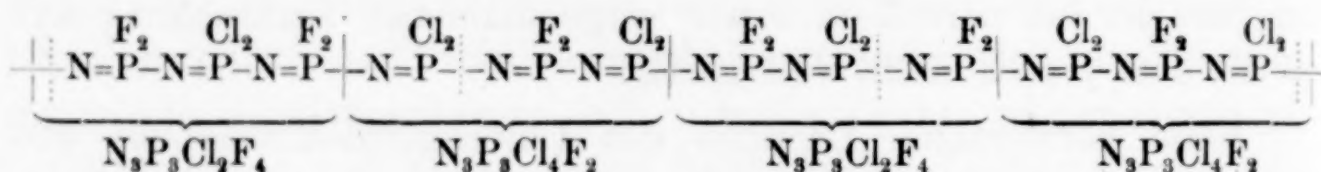
²⁾ Bei diesem Rückstand handelt es sich nicht um ein Phosphornitril-halogenid $(NPX_2)_n$, da die Analyse ein Verhältnis von Phosphorgehalt: Gesamthalogengehalt wie 1:1 und nicht wie 1:2 ergab.

phosphornitril-tetrachlor-difluorid $N_3P_3Cl_4F_2$ identisch. Somit wurden bei der Verkrackung in der Hauptsache Abkömmlinge des trimeren Phosphornitrilchlorids erhalten. Falls überhaupt tetramere und höherpolymere Verbindungen entstanden waren, konnte dies nur in untergeordnetem Maße geschehen sein. Das zur Darstellung des Kautschuks verwandte Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid konnte unter den Abbauprodukten nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Diese letzteren stimmen weder im Polymerisationsgrad noch bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung mit dem Ausgangsmaterial $N_4P_4Cl_4F_4$ überein. Dieser Befund zeigt mit aller Deutlichkeit, daß sich das Molekül $N_4P_4Cl_4F_4$ in dem Kautschuk nicht als selbständige Baugruppe befindet.

Der hauptsächliche Verlauf der Verkrackung kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Diese Reaktion, welche als eine Art Disproportionierung betrachtet werden kann, läßt sich am einfachsten deuten, wenn man folgende Struktur der Fadenmoleküle annimmt:



Durch die punktierten Linien werden die ursprünglichen Moleküle $N_4P_4Cl_4F_4$ abgegrenzt. Die ausgezogenen Striche markieren diejenigen Stellen, an denen bei der Verkrackung Aufspaltung erfolgt. Bei der Verteilung der Fluor- und Chloratome in dem Fadenmolekül ist die größtmögliche Symmetrie angenommen worden. Auch eine andere Verteilung wäre mit den erhaltenen Abbauprodukten in Einklang zu bringen. Auszuschließen ist jedoch die Möglichkeit, daß sich Fluor- und Chloratom jeweils an ein und demselben Phosphoratom befinden. Dementsprechend erteilen wir dem Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid folgende Strukturformel:



Während bei der Verkrackung des Phosphornitrilchlorid-Kautschuks außer dem Trimeren beträchtliche Mengen Tetrameres und höhere Polymere resultieren, liefert der Chlorfluorid-Kautschuk, wie gesagt, fast nur trimere Verbindungen. Auch dies beweist wiederum die geringere Stabilität der fluorierten Polymeren gegenüber den Polymeren des Phosphornitrilchlorids. Aus dem unterschiedlichen Verhalten beim thermischen Abbau darf jedenfalls nicht geschlossen werden, daß die Strukturprinzipien des Phosphornitrilchlorid-Kautschuks und des Chlorfluorid-Kautschuks voneinander abweichen.

Zusammenfassung

1. Aus dem durch Umsatz von Tri-phosphornitrilchlorid mit Bleifluorid entstehenden Reaktionsgemisch konnte Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid $N_4P_4Cl_4F_4$ in hoher Reinheit isoliert und die physikalischen Eigenschaften ermittelt werden.

2. Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid erleidet bei höheren Temperaturen wie das früher dargestellte Tetra-phosphornitril-dichlor-hexafluorid $N_4P_4Cl_2F_6$ eine beträchtliche, jedoch relativ geringere Dissoziation. Aus einem Vergleich der Dissoziationsgrade ist zu folgern, daß die Stabilität der höherpolymeren Phosphornitrilverbindungen mit steigender Substitution des Chlors durch Fluor abnimmt.

3. Auch Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid wandelt sich beim Erhitzen auf 300° unter Druck in ein kautschukartiges Produkt um, das sich durch Erhitzen praktisch vollkommen depolymerisieren läßt. Die Verkrackung führt zum Unterschied vom thermischen Abbau des Phosphornitril-chlorid-Kautschuks hauptsächlich zu trimeren Produkten.

4. Es konnte gezeigt werden, daß bei der unter normalem Druck vorgenommenen Verkrackung des „Chlorfluorid-Kautschuks“ ein Reaktionsgemisch entsteht, das als Hauptbestandteile, wenn nicht sogar ausschließlich, Tri-phosphornitril-dichlor-tetrafluorid $N_3P_3Cl_2F_4$ und Tri-phosphornitril-tetrachlor-difluorid $N_3P_3Cl_4F_2$ enthält. Beide Verbindungen wurden hiermit erstmalig dargestellt.

Beschreibung der Versuche

Fluorierung des Tri-phosphornitril-chlorids

Die Fluorierung mittels Bleifluorids wurde in der bereits früher beschriebenen Weise ausgeführt, jedoch mit folgenden Abänderungen:

Der kupferne Reaktionskolben wurde durch einen ebensolchen aus Platin ersetzt. Der Kolbenhals war mit der kupfernen Verschraubung, die zur Verbindung des Kolbens mit dem Destillieraufsatz diente, hart verlötet. Durch Verwendung des Platinkolbens war es möglich, die End-Reaktionstemperatur auf 550° zu erhöhen, wodurch die Ausbeute an Fluorierungsprodukten um 30% gesteigert wurde. Die Temperatursteigerung im Verlaufe der Reaktion beschleunigte man etwas, da sich zeigte, daß hierdurch die Ausbeuten an niedrig siedenden, hoch fluorierten Verbindungen erhöht wird. Es wurden folgende Erhitzungszeiten eingehalten:

Temp. $^{\circ}\text{C}$. .	125	150	180	200	220	250	300	350	400	450	500	550
Zeit (Std.) . .	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	12	2	2	2	6	6	6	30

Zur Darstellung größerer Mengen Fluorierungsprodukte wurden jeweils 40 g Tri-phosphornitrilchlorid mit je 160 g Bleifluorid umgesetzt. Nach vollzogener Reaktion schraubte man den Reaktionskolben ab und ersetzte ihn durch eine kupferne Schutzhülse, die ebenfalls mit einem passenden Schraubengewinde versehen war. Auf diese Weise konnte das Eindringen von Feuchtigkeit in die Apparatur verhindert werden. Der Platinkolben wurde daraufhin entleert, neu gefüllt und wieder mit der Apparatur verbunden. Nachdem die eingedrungene Luft durch einen langsamen Stickstoffstrom vertrieben war, begann man mit dem Erhitzen. Nach dem Umsatz von 120 g Tri-phosphornitrilchlorid hatten sich rund 78 g Fluoridgemisch in dem als Vorlage dienenden kupfernen Fraktionskolben gesammelt. Wesentlich für gute Ausbeuten ist eine starke, ununterbrochene Kühlung der Vorlage. Diese tauchte in eine Kältesole, die sich in einem großen DEWAR-Gefäß befand. Dieses war mit dem aus einer Kupferrohrspirale bestehenden Verdampfer sowie der zum Thermoregulator gehörenden Thermometerbirne eines automatisch wirkenden Kühlaggregates (System DKW) versehen. Mit Hilfe dieser Kühlvorrichtung wurde die Vorlage dauernd auf -12° bis -15°C gekühlt. Es zeigte sich, daß bei der soeben beschriebenen Versuchsausführung relativ viel größere Mengen niedrig siedender Bestandteile erhalten werden als dies früher der Fall war, und zwar ging bereits eine Fraktion zwischen 43 und 44° über, desgleichen je eine bei 56 , 64 und 90° . Aus der Siedepunkt-Zeit-Kurve war zu ersehen, daß in dem über 100° siedenden Anteil außer den bei 105 und 130° übergehenden Fraktionen des Tetraphosphornitril-dichlor-hexafluorids bzw. des Tetrachlor-tetrafluorids

noch mindestens 5 weitere bei 112, 121, 140, 144 und 151° übergehende Fraktionen vorhanden waren. Es wurden insgesamt 37,7 g unter 100° und 40,2 g über 100° siedender Bestandteile erhalten.

Isolierung von Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid

40 g des über 100° siedenden Anteiles wurden in einem blanken kupfernen Fraktionierkolben destilliert und das zwischen 104° und 106° (Fraktion I) sowie zwischen 130 und 130,5° (Fraktion II) Übergehende gesondert aufgefangen. Zur weiteren Fraktionierung wurde ein Quarzglaskolben (Abb. 2) verwandt, der sich sehr bewährte, vor allem weil die sich kondensierenden Dämpfe weder mit einem Schliff

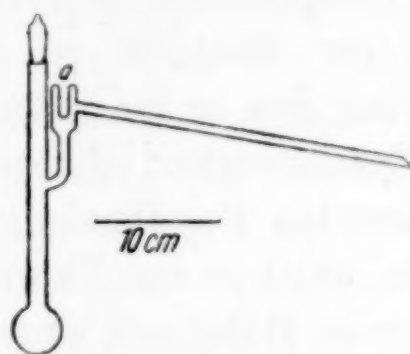


Abb. 2. Quarz-Kolben zur Fraktionierung der Phosphornitril-fluoride. Die mit einem Tropfen Hg gefüllte Einstülpung a dient zur Aufnahme des Thermometers

noch mit dem gläsernen Thermometer in Berührung kamen und ein Überspritzen der siedenden Flüssigkeit ausgeschlossen war. Aus Fraktion I ließen sich 9,9 g reines Tetra-phosphornitril-dichlorhexafluorid gewinnen. Fraktion II lieferte bereits nach zweimaligem Destillieren einen konstant bei 130,3° siedenden Stoff (6,8 g), der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung mit Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorid identisch war.

0,0694, 0,1843 g Subst.: 0,2575, 0,6823 g $(C_6H_5)_3SnF$. — 0,2533 g Subst.: 0,3632 g AgCl. — 0,3001 g Subst.: 0,3361 g $Mg_3P_2O_7$. — 0,2297, 0,2468 g Subst.: 23,45, 25,05 cm³ n/10- H_2SO_4 . — 0,1918, 0,3583 g Subst. in 17,45 g Benzol: $\Delta_1 = 0,141^\circ$, $\Delta_2 = 0,264^\circ$.

$N_4P_4Cl_4F_4$	Ber. F 19,10	Cl 35,64	P 31,18	N 14,08
	Gef. „ 19,15, 19,08	„ 35,48	„ 31,20	„ 14,30, 14,21
	Ber. Mol.-Gew. 398,0	Gef. Mol.-Gew. 397,5, 396,7.		

Die Analyse wurde nach der in der ersten Mitteilung angegebenen Methode ausgeführt. Es sei hierbei noch auf folgendes hingewiesen. Bei der Verseifung mit alkoholischem NaOH wird zweckmäßig mindestens 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Zur Ausführung der Stickstoff- und Phosphorbestimmung wird nach der alkalischen Verseifung durch Kochen mit Schwefelsäure abgeschlossen. Um diesen Vorgang zu Ende zu führen, ist es nötig, nach Zusatz von konz. Schwefelsäure im Überschuß bis zum Auftreten starker Schwefelsäuredämpfe abzudampfen.

Dampfdichtebestimmungen

Die Dampfdichten wurden in der bereits früher beschriebenen Weise mittels eines aus Elektronmetall gefertigten Apparates bestimmt:

1. Dampfdichte bei 207° (Tetralin als Heizmittel). 0,2469, 0,2991 g Subst.: 16,3 cm³ (22,5°, 765 mm), 19,8 cm³ (22,8°, 765 mm).

Gef. $D_1 = 0,01629$ Mol.-Gew. = 365,2
 „ $D_2 = 0,01626$ „ = 364,5.

2. Dampfdichte bei 302° (Diphenylamin als Heizmittel). 0,2520, 0,2902 g Subst.: 23,9 cm³ (23,1°, 765 mm), 27,2 cm³ (23,1°, 765 mm).

Gef. $D_1 = 0,01136$ Mol.-Gew. = 254,6
 „ $D_2 = 0,01145$ „ = 256,6.

Tensionsmessungen. Die Dampfdrucke wurden bei sechs verschiedenen Temperaturen nach der Methode von SMITH und MENZIES¹⁾ bestimmt unter Verwendung des in der ersten Mitteilung beschriebenen Siedegeäßes. Als Heizflüssigkeit diente Paraffinöl. Um die Höhe der zu berücksichtigenden Paraffinsäule bequem zu ermitteln, war das innere Gefäß, in welches das Thermometer mit Siedegeäß eintauchte, über seine ganze Höhe mit einer Millimeter-einteilung versehen.

p_1	h	p_2	p	$\log p$	t	T	$1/T$
211,7	62	3,6	215,3	2,333	88,5	361,7	0,002765
244,7	62	3,6	248,3	2,395	93,1	366,3	0,002730
308,6	62	3,6	311,3	2,493	99,7	372,9	0,002682
360,4	62	3,5	363,9	2,561	104,7	377,9	0,002646
474,1	62	3,5	477,6	2,679	114,1	387,3	0,002582
610,3	62	3,5	613,8	2,788	122,8	396,0	0,002525

p_1 = am Manometer abgelesener Druck (mm Hg).

h = Höhe der Paraffinsäule in mm, $p_2 = h$ umgerechnet in mm Hg²⁾.

t = abgelesene Siedetemp. °C, T = absol. Siedetemp.

Als Siedetemperatur bei 760 mm kann angegeben werden:
 $t = 130,5^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$.

Umwandlung des Tetra-phosphornitril-tetrachlor-tetrafluorids in einen Kautschuk und dessen thermische Spaltung. 3,8 g Substanz wurden in einem kleinen Kupferautoklaven (Inhalt = 3 cm³) mittels eines elektrischen Ofens 17 Stunden

¹⁾ ALEXANDER SMITH u. ALAN W. C. MENZIES, J. Amer. chem. Soc. 32 (1910), 907.

²⁾ Berechnet nach der Tabelle von F. B. PLUMMER, Z. phys. Chem. 75 (1911), 495.

auf 300° erhitzt. Als Reaktionsprodukt wurde eine farblos durchscheinende, kautschukartige Masse erhalten, die man zur Verkrackung in ein kleines Destillierkölbchen aus Quarzglas füllte, das mit einem als Thermometereinsatz ausgebildeten, eingeschliffenen Quarzglasstopfen versehen war. Vermittels eines Salzbadess wurde vorsichtig erhitzt. Da für das Ergebnis der Verkrackung die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung von Bedeutung ist, geben wir in Abb. 3 die Erhitzungskurve wieder. Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Salzbad. Bei 250° begannen sich im Kolben Nebel zu bilden, ein Zeichen, daß bereits bei dieser Temperatur flüchtige, bei Raumtemperatur kondensierbare Produkte aus dem Kautschuk entwichen. Als die Temperatur des Salzbadess auf 278° gestiegen war, trat die erste Tropfenbildung am Thermometereinsatz auf und bei 324° begann eine kontinuierliche Destillation, die bei 398° beendet war. Als Rückstand verblieben geringe Mengen (0,1179 g) eines schwarzen, faserigen Produktes. In der kupfernen Vorlage hatten sich 2,9 g eines flüssigen, zwischen 93 und 142° übergehenden Gemisches angesammelt. Es ist möglich, daß der Fehlbetrag gegenüber der angewandten Substanzmenge durch die Bildung noch flüchtigerer, der Kondensation sich entziehender Stoffe bedingt wurde.

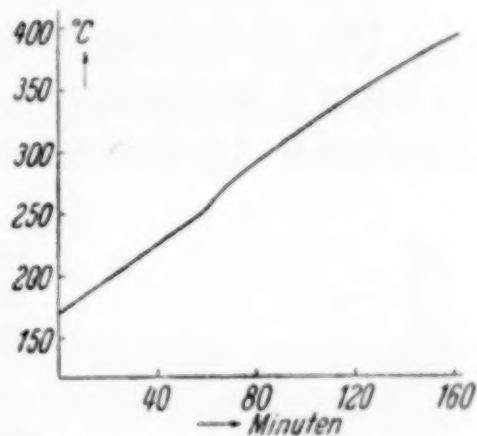


Abb. 3. Erhitzungskurve der Verkrackung des Phosphornitril-chlorfluorid-Kautschuks

Das Destillat teilte man in zwei Fraktionen, von denen die niedriger siedende (Fraktion I 0,66 g) fast ausschließlich zwischen 115 und 117° , die höher siedende (Fraktion II 1,04 g) zwischen 140 und 142° übergang.

Tri-phosphornitril-dichlor-tetrafluorid ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$). Fraktion I (Siedep. 115 — 117°) war bereits analysenrein.

0,1180 g Subst.: 0,6173 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnF}$. — 0,1596 g Subst.: 0,1633 g AgCl, 0,1899 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0,3779 g Subst. in 21,95 g Benzol: $d = 0,304^{\circ}$.

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$	Ber.	F 26,95	Cl 25,15	P 33,00	Mol.-Gew. 281
	Gef.	„ 27,00	„ 25,20	„ 33,15	„ 289

Tri-phosphornitril-tetrachlor-difluorid ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{F}_2$). Fraktion II (Siedep. 140 — 142°) enthielt, der Analyse nach zu urteilen, geringe Mengen der Fraktion I (etwas zu hohe Fluor- und Phosphorwerte und zu niedriger Chlorwert). Jedoch weist das Analysenergebnis mit Bestimmtheit darauf hin, daß es sich bei dieser Fraktion um einen Stoff der angenommenen Zusammensetzung handelt.

Zur Analyse wurden 0,6402 g Subst. durch 2stünd. Kochen mit alkoholischem NaOH verseift. Nach dem Verdünnen mit Wasser und darauf folgendem Verkochen des Alkohols wurde auf 250 cm³ aufgefüllt. Für die Fluorbestimmungen wurden je 25 cm³ und für die beiden Chlor- und Phosphorbestimmungen zweimal je 75 cm³ dieser Lösung verwandt.

0,0640, 0,0640 g Subst.: 0,1602, 0,1605 g (C₆H₅)₃SnF. — 0,1921, 0,1921 g Subst.: 0,3526, 0,3517 g AgCl, 0,2062, 0,2073 g Mg₂P₂O₇. — 0,2189, 0,3953 g Subst. in 21,95 Benzol: $\Delta_1 = 0,165^\circ$, $\Delta_2 = 0,297^\circ$.

N ₃ P ₃ Cl ₄ F ₂	Ber. F	12,07	Cl	46,09	P	29,55	Mol.-Gew.	315
	Gef. „	12,91	„	45,43	„	29,91	„	309
		12,95	„	45,30		30,07		310

Molekulargewichte des Tetra-phosphornitril-chlorids im gasförmigen Zustand

(Ausgeführt von H. WETZLER)

Die Molekulargewichte wurden nach dem von O. BLEIER und L. KOHN¹⁾ angegebenen Verfahren mit Hilfe des in Abb. 4 wiedergegebenen Apparates bestimmt.

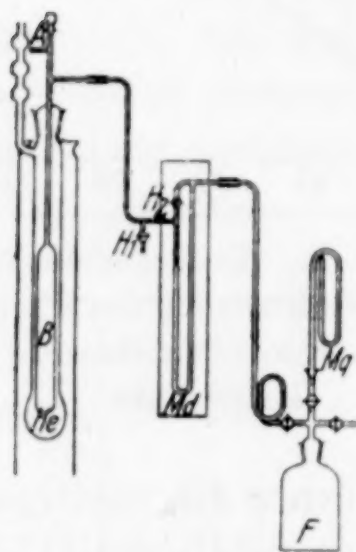


Abb. 4. Apparat zur Dampfdruckbestimmung bei beliebigen Drucken durch Messung der beim Verdampfen der Substanz erfolgenden Druckerhöhung bei konstant gehaltenem Volumen

Das Verdampfungsgefäß *B* befindet sich in dem langhalsigen Kolben *He*, der zur Aufnahme des Heizmittels (Diphenylamin oder Schwefel) dient. *B* und *He* sind oben durch Schliff miteinander verbunden. *He* ist von einem oben durch Deckel verschlossenen Mantel aus Eisenblech umgeben, der in der Nähe des oberen Randes eine Anzahl Löcher für das Abziehen der Heizgase besitzt.

Zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung wird zunächst das Heizmittel in *He* zum Sieden erhitzt, und zwar so stark, bis es sich im Kugelhühler des Heizgefäßes kondensiert. Dann bringt man das Substanzröhrchen durch den Schliff bei *A* auf das als Arretierung dienende Eisenstäbchen daselbst. Die das Rohr *A* schließende Schliffkappe wird zur Kühlung mit einem wasserdurchflossenen Bleirohr umwickelt, um ein Flüssigwerden der Fettung zu verhindern. Bei geöffnetem Hahn *H*₂ des mit Paraffinöl gefüllten Differentialmanometers *Md* evakuiert man bei der Flasche *F* bis auf den gewünschten Druck, gemessen an dem Quecksilbermanometer *Mq*. Nach dem Schließen von *H*₂ darf sich die Stellung der Manometerflüssigkeit

in *Md* nicht mehr ändern. Ist dies doch der Fall, so rührt dies bei vollkommener Dichtigkeit des Apparates von Schwankungen der mittleren Temperatur der im Apparat eingeschlossenen Luft her. Der Grund hierfür liegt meist in einem ungleichmäßigen Sieden des Heizmittels. Diese Störung läßt sich vermeiden, wenn durch entsprechende Regulierung des Heizbrenners dafür gesorgt wird,

¹⁾ O. BLEIER und L. KOHN, Monatshefte 20 (1899), 505, 909; 21 (1900), 599.

daß sich die Dämpfe des Heizmittels etwa in der Höhe von *A* des Kugelkühlers kondensieren. Mittels eines Elektromagneten wird die Arretierung bei Seite gezogen und das Substanzröhrchen fällt in das Gefäß *B*, dessen Boden mit Glaskugeln bedeckt ist. Bei unseren Versuchen war der in Rechnung zu setzende Höchststand des Manometers *Md* stets nach etwa 2—3 Minuten erreicht; er blieb 2—3 Minuten konstant.

Zur Reinigung der Apparatur nach jeder Bestimmung wurde zunächst nach dem Öffnen von H_2 getrocknete Luft durch den ins Freie mündenden Hahn der Flasche *F* eingelassen. Darauf wurde letzterer Hahn wieder geschlossen und die Schliffkappe bei *A* durch eine Kappe ersetzt, in welche ein bis an den Boden des Gefäßes *B* reichendes Glasrohr eingeschmolzen war. Das ins Freie mündende obere Teil des Rohres verband man mit einer Vakuumpumpe und evakuierte. Durch die von *F* durch *B* strömende Luft wurde die in *B* befindliche Substanz restlos entfernt. Um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, der Apparatur die richtigen Abmessungen zu geben, wie sie in der Veröffentlichung von BLEIER und KOHN angeführt sind.

Das Molekulargewicht berechnet sich aus dem abgelesenen Druck *p* (mm Paraffinöl) und der angewandten Substanzmenge *q* (mg) nach folgender Formel:

$$M = c \frac{q}{p}.$$

c ist eine von der jeweiligen Temperatur des siedenden Heizmittels bedingte Konstante, die empirisch mittels eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht ermittelt wird.

Bestimmung der Konstanten *c*

1. Für $t = 302^\circ$ (Diphenylamin als Heizmittel). Luftdruck im Apparat = 40 mm Hg.

a) Phenanthren als Eichsubstanz (Mol.-Gew. = 178,1).

31,4, 36,8 mg Subst.: $p_1 = 201,1$ mm, $p_2 = 236,4$ mm.

Gef. $c_1 = 1141$, $c_2 = 1144$.

b) Anthracen als Eichsubstanz (Mol.-Gew. = 178,1).

32,6, 26,8 mg Subst.: $p_1 = 209,8$ mm, $p_2 = 172,0$ mm.

Gef. $c_1 = 1146$, $c_2 = 1143$.

Mittelwert der Konstanten bei 302° $c = 1144$.

2. Für $t = 445^\circ$ (Schwefel als Heizmittel) Luftdruck im Apparat = 40 mm Hg.

Quecksilber als Eichsubstanz (Atomgew. = 200,6).

27,1, 22,6, 22,8, 23,2 mg Hg: $p_1 = 227,0$, $p_2 = 192,2$, $p_3 = 191,7$, $p_4 = 194,7$ mm.

Gef. $c_1 = 1680$, $c_2 = 1706$, $c_3 = 1687$, $c_4 = 1684$

Mittelwert der Konstanten bei 445° $c = 1689$.

Molekulargewicht des Tetra-phosphornitril-chlorids.

1. Bei $t = 302^{\circ}$: Luftdruck im Apparat = 40 mm Hg.

67,3, 69,5 mg Subst.: $p_1 = 168,3$, $p_2 = 173,1$ mm.

$N_4P_4Cl_8$ Ber. Mol.-Gew. 464

Gef. „ 458; 459

2. Bei $t = 445^{\circ}$: Luftdruck im Apparat = 40 mm Hg.

54,7, 51,9, 50,7, 55,4, 51,5 mg Subst.: $p_1 = 202,5$, $p_2 = 195,3$, $p_3 = 198,5$,
 $p_4 = 207,0$, $p_5 = 192,1$ mm.

Gef. Mol.-Gew. 455; 447; 450; 451; 451.

Mittelwert $M = 451$.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgesellschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Bonn, Anorg. Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1939.

Über Nitrosylchlorid und seine Verbindungen mit anorganischen Chloriden

Magnetochemische Untersuchungen. 3.

Von R. W. ASMUSSEN

Innerhalb der Stickstoffchemie bilden die Substanzen FNO, ClNO und BrNO eine Gruppe interessanter und reaktionsfähiger Verbindungen. Sie sind zwar bei Zimmertemperatur beständig, doch sind sie als thermodynamisch instabil zu bezeichnen. In chemischer Hinsicht charakteristisch für das Nitrosylfluorid und das Nitrosylchlorid ist, daß sie — besonders leicht das ClNO — Anlagerungsverbindungen mit Metall- und Metalloidhalogeniden bilden. Durch diese Komplexbildung wird die Stabilität oft beträchtlich erhöht. So sind die beiden RUFF'schen¹⁾ Verbindungen: AsF₅, FNO und SbF₅, FNO recht reaktionsträge und selbst gegen starkes Erhitzen stabil; die Antimonverbindung z. B. sublimiert ohne Zersetzung gerade unter Rotglut. Ähnliche Stabilitätserhöhungen findet man bei mehreren der zahlreicheren Nitrosylchlorid-Verbindungen. In der Literatur sind mehrere solche Verbindungen beschrieben. Einige von diesen, die uns besonders sorgfältig untersucht zu sein scheinen, sind nachstehend zusammengestellt.

- | | | |
|---|--|--|
| 1. CuCl, ClNO ^{2,5)} | 5. HgCl ₂ , ClNO ³⁾ | 9. SnCl ₄ , 2ClNO ^{3,5)} |
| 2. MnCl ₂ , ClNO ²⁾ | 6. AlCl ₃ ClNO ^{2,3)} | 10. PbCl ₄ , 2ClNO ³⁾ |
| 3. FeCl ₃ , ClNO ^{2,3,5)} | 7. TiCl, TiCl ₃ , 2ClNO ⁵⁾ | 11. PtCl ₄ , 2ClNO ⁵⁾ |
| 4. ZnCl ₂ , ClNO ⁵⁾ | 8. TiCl ₄ , 2ClNO ^{3,4)} | 12. SbCl ₅ , ClNO ^{2,3)} |
| | 13. BiCl ₃ , ClNO ^{3,4)} | |

Von diesen Verbindungen haben wir folgende neu dargestellt und analysiert: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11 und 12. Wir können die Angaben in der Literatur über diese Verbindungen bestätigen.

¹⁾ O. RUFF, Z. anorg. allg. Chem. 58 (1908), 325.

²⁾ H. GALL u. H. MENGDEHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 60 (1927), 86.

³⁾ H. RHEINOLDT u. R. WASSERFUHR, Ber. dtsh. chem. Ges. 60 (1927), 732.

⁴⁾ H. REIHLEN u. A. HAKE, Liebigs Ann. Chem. 452 (1927), 47.

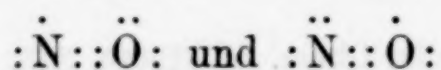
⁵⁾ J. J. SUDBOROUGH, J. chem. Soc. London 59 (1891), 655.

Endlich haben wir eine Antimonverbindung, der SUDBOROUGH¹⁾ die Zusammensetzung $2\text{SbCl}_5, 5\text{ClNO}$ gegeben hat, näher untersucht und gefunden, daß das Reaktionsprodukt bei der Einwirkung des Nitrosylchlorids sowohl auf Antimonmetall wie auf Antimonchlorid nicht der Formel $2\text{SbCl}_5, 5\text{ClNO}$ entspricht, sondern identisch mit $\text{SbCl}_5, \text{ClNO}$ ist. Gleichfalls ergibt sich, daß die Einwirkung des ClNO an SbCl_5 nicht die Verbindung von SUDBOROUGH gibt, wie VAN HETEREN²⁾ gefunden hat (zwar ohne Analysenbeleg), sondern daß auch hier die Verbindung $\text{SbCl}_5, \text{ClNO}$ gebildet wird (näheres vgl. unten). Eine Verbindung $2\text{SbCl}_5, 5\text{ClNO}$ existiert nicht und ist aus der Literatur zu streichen.

Wir haben uns für diese Verbindungen aus folgenden Gründen interessiert: Erstens um den Magnetismus des Nitrosylchlorids sicherzustellen, d. h. um zu entscheiden ob es sich hier um Paramagnetismus oder Diamagnetismus handelt, und zweitens, um aus dem Magnetismus der Additionsverbindungen mit anorganischen Chloriden (mit den chemischen Erfahrungen zusammengehalten) Schlußfolgerungen hinsichtlich der Konstitution dieser Addukte ziehen zu können.

Die Struktur des Nitrosylchlorids

Die ClNO -Molekel enthält 32 Elektronen, und es ist deshalb zu erwarten, daß sie diamagnetisch ist. Doch gibt es bekanntlich Molekeln, wie z. B. O_2 mit gerader Elektronenzahl, die paramagnetisch sind. Geht man von N_2 aus, das nur abgeschlossene Schalen enthält ($^1\Sigma$ -Zustand, Diamagnetismus), so erhält man durch Zufügen von 2π -Elektronen die O_2 -Molekel. Die beiden äquivalenten π -Elektronen geben die Terme $^3\Sigma$, $^1\Sigma$ und $^1\Delta$. Der $^3\Sigma$ -Zustand ist nach bekannten Regeln am tiefsten und das Molekül ist demnach im Grundzustand paramagnetisch. Das O_2 -Molekül hat aber zwei freie Spins und muß sich demnach chemisch wie eine ungesättigte Verbindung verhalten, was nicht zutrifft. Um dies zu erklären hat L. PAULING³⁾ die Dreielektronenbindung eingeführt. Es läßt sich zeigen, daß zwei Strukturen von nahe derselben Energie z. B. bei dem NO -Molekül, wo die Kernladungen der Atome ungefähr gleich groß sind:

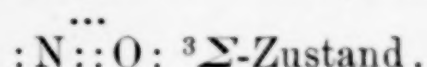


¹⁾ J. J. SUDBOROUGH, J. chem. Soc. London **59** (1891), 655.

²⁾ W. J. VAN HETEREN, Z. anorg. allg. Chem. **22** (1900), 278.

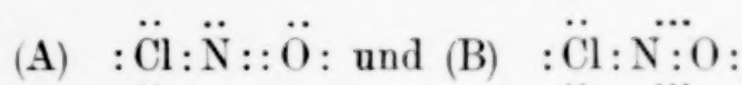
³⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 3225.

sich unter Bildung einer aus drei Elektronen (2 Eigenfunktionen) zusammengesetzten Bindung stabilisieren, nämlich im Beispiel



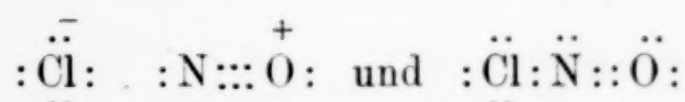
Beim O_2 gibt die Struktur $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$ den $^1\Sigma$ -Zustand (diamagnetisch) und die Struktur $:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:$ den $^3\Sigma$ -Zustand (paramagnetisch), der nur 1,6 Elektronenvolt tiefer als der $^1\Sigma$ -Term liegt.

In Übereinstimmung hiermit können dem Nitrosylchlorid die folgenden Elektronenformeln zuerteilt werden:



Die letzte Struktur mit einem $^3\Sigma$ -Grundzustand ist paramagnetisch. Unsere magnetischen Messungen an Verbindungen, die außer ClNO nur impulslose Ionen enthalten, zeigen ausgesprochenen Diamagnetismus, d. h. das ClNO-Molekül ist sicher diamagnetisch. Damit scheidet die Struktur B aus. Das ClNO hat demnach die Konfiguration A, wenn nicht andere Koppelungsmöglichkeiten bestehen.

KETELAAR und PALMER¹⁾ haben das ClNO nach der Methode der Elektroneninterferenzen untersucht und gefunden, daß der Abstand Cl-N (1,95 Å) größer ist als die Radiensumme N + Cl (1,69 Å). Eine Vergrößerung des Abstandes Cl-N ist nur verständlich, wenn man dem ClNO die Ionenstruktur $\text{Cl}^-(\text{NO})^+$ zuerteilt. Nach KETELAAR und PALMER besteht bei ClNO eine Resonanz zwischen den Strukturen:



Wir bemerken noch, daß eine Arbeit von BAILEY und CASSIE²⁾ über das Ultrarotspektrum des ClNO vorliegt, derzufolge der Abstand Cl-N 1,7 Å beträgt, also praktisch gerade die Radiensumme $\text{N} + \text{Cl} = 1,69 \text{ Å}$.

Es ist hier nicht ohne Bedeutung, auf folgende Tatsache aufmerksam zu machen. Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich zwischen den physikalischen Eigenschaften der Verbindungen ClNO und SO_2 .

Das Zahlenmaterial zu dieser Tabelle stammt wesentlich aus LANDOLDT-BÖRNSTEIN und ABEGG's Handbuch. Die Übereinstimmung zwischen den physikalischen Eigenschaften ist überraschend gut; so gut, daß man wohl annehmen darf, daß sie der Ausdruck einer

¹⁾ J. A. A. KETELAAR u. K. J. PALMER, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 2629.

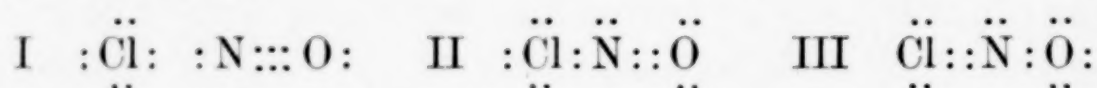
²⁾ C. R. BAILEY u. A. B. D. CASSIE, Proc. Roy. Soc. Ser. A. **145** (1934), 336.

teilweisen Übereinstimmung in der Elektronenkonfiguration der Verbindungen ist, die beide 32 Elektronen enthalten. Die Molekeln SO_2 und ClNO sind also, lose betrachtet, isoster.

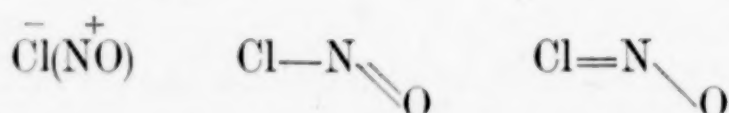
Tabelle 1

Eigenschaft	ClNO	SO_2
Siedepunkt abs. (760 mm) . . .	265—267	263
Schmelzpunkt	208—211	201
Verdampfungswärme (beim Sdp.)	6140	6150
Kritische Temperatur	436	430
Innere Reibung	$11,77 \cdot 10^{-5}$	$12,46 \cdot 10^{-5}$
Parachor	102	108
Valenzwinkel	$116^\circ \pm 2^\circ$ ¹⁾	$123^\circ \pm 15^\circ$
Magnetismus (flüssig).	(diamagn.)	$-19 \cdot 10^{-6}$

Wir fassen deshalb die Struktur des Nitrosylchlorid so auf, daß es sich hier um eine Resonanz zwischen folgenden kanonischen Strukturen handelt:



oder im Valenzstrichsystem



Wenn wir die von BAILEY und CASSIE gefundenen Atomabstände zugrunde legen, ist der Zustand praktisch nur aus den Strukturen II und III zusammengesetzt, d. h. die Bindungen sind im Mittel Doppelbindungen (vgl. SO_2 und Parachor).

Rechnet man dagegen mit dem von KETELAAR und PALMER gefundenen Atomabstand, so gibt die Struktur I, wie diese Verfasser gezeigt haben, den wesentlichsten Beitrag zum stationären Zustand.

Endlich bemerken wir, daß sämtliche Strukturen im Singulett-Zustande sind: Das Nitrosylchlorid ist deshalb diamagnetisch in Übereinstimmung mit unserem Befund.

Magnetismus der Nitrosylchloridverbindungen

Die magnetischen Messungen wurden an den zuverlässigsten unserer Verbindungen ausgeführt. In den meisten Fällen wurden zwei verschiedene Präparate gemessen. Die Meßresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die Farbe, die Massen- und die Molsuszeptibilitäten sind hier angegeben. Eine rechnerische Behandlung der Zahlen ist versucht worden und als Resultat ist in

¹⁾ Nach BAILEY u. CASSIE doch 140° .

der letzten Kolonne die scheinbare Suszeptibilität des ClNO angeführt. Wir haben dazu die von uns gefundene Suszeptibilität der Ausgangssubstanzen benutzt, weil es wahrscheinlich ist, daß die magnetischen Verunreinigungen dieser Salze in die ClNO -Verbindungen mit übergehen. Wendet man die Literaturwerte — die übrigens sehr stark bei verschiedenen Verfassern abweichen — an, so werden die Zahlen in diamagnetischer Richtung „verbessert“. Doch hat es sicher keinen Zweck, Berechnungen der numerischen Werte des Diamagnetismus des Nitrosylchlorids auf dieser Grundlage zu diskutieren, weil es sich um die Bestimmung eines kleinen diamagnetischen Effekts als Differenz zweier kleiner diamagnetischer Suszeptibilitäten handelt. Nach unserer Kenntnis dieser Verbindungen meinen wir auch nicht, daß die Meßresultate wesentlich verbessert werden können. Die Bedeutung der Messungen liegt darin, daß nach diesen Messungen kein Zweifel über den Diamagnetismus des Nitrosylchlorids bestehen kann. Den Bestimmungen mit den besonders stabilen Verbindungen SnCl_4 , 2ClNO und SbCl_5 , ClNO geben wir den Vorzug.

Tabelle 2

Substanz	Temp. in °	Farbe	$- \chi \cdot 10^6$	$- \chi_M \cdot 10^6$	$- \chi_{\text{ClNO}} \cdot 10^6$
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$	2	gelb	0,34	68,6	-0,9
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ClNO}$	5	„	0,20 0,21	67,4 70,8	3,8
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{ClNO}$	5	„	0,51 0,42	101,5 83,6	0,5
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$	2	„	0,38 0,39	138,7 142,4	15
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClNO}$	5	„	0,34 0,35	133 137	23
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{ClNO}$	10	braun	0,42	—	—
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$	21	„	paramagnetisch		
$\text{CuCl} \cdot \text{ClNO}$	21	schwarz			

Die hier untersuchten Verbindungen bilden drei getrennte Gruppen, d. h. drei chemisch verschiedene Typen von Substanzen, was sich sowohl in der verschiedenen Stabilität als auch in den magnetischen Eigenschaften äußert. Es scheint berechtigt zu sein, aus den magnetischen Messungen zusammen mit den Bemerkungen über die Struktur des ClNO und den allgemeinen chemischen Eigenschaften der Verbindungen folgende Schlüsse über die Konstitution der Verbindungen zu ziehen:

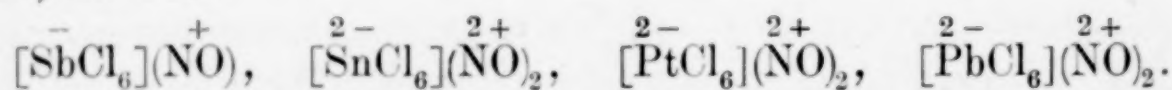
Erstens gibt es die Gruppe $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{ClNO}$ und $\text{HgCl}_2 \cdot \text{ClNO}$. Diese Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß

das ClNO leicht als solches abgegeben wird. Bei den beiden letzten Substanzen konnten GALL und MENGDEHL¹⁾ zeigen, daß beim isothermen Abbau ein Haltepunkt auftritt. Die nicht gut übereinstimmenden Suszeptibilitäten sind auch ein Ausdruck dafür, daß das ClNO nicht durch starke Kräfte festgehalten wird. Diese Verbindungen sind als reine Additionsverbindungen mit locker gebundenem ClNO aufzufassen.

Zweitens haben wir die Gruppe $\text{MnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$ und $\text{CuCl} \cdot \text{ClNO}$. Die speziellen Eigenschaften dieser Verbindungen treten besonders deutlich beim $\text{CuCl} \cdot \text{ClNO}$ hervor. Während CuCl diamagnetisch ist, ist diese Verbindung paramagnetisch und enthält wahrscheinlich zweiwertiges Kupfer. Übereinstimmend damit gibt weder die Kupfer- noch die Manganverbindung einen Haltepunkt beim isothermen Abbau. Diese Verbindungen entsprechen den anorganischen Nitrosoverbindungen und sind wie diese konstituiert. Z. B. ist das $\text{CuCl} \cdot \text{ClNO}$ als $(\text{CuNO})\text{Cl}_2$ zu formulieren. Diese Formel ist in Übereinstimmung mit den magnetischen Eigenschaften und mit der Erfahrung, daß das NO locker gebunden ist; das NO wird einfach durch Entgasen der Lösungen mit CO_2 abgegeben. Die Reaktionen des ClNO mit Halogeniden von Metallen mit variierender Valenz sind so zu verstehen, daß das ClNO erst oxydierend wirkt und dann angelagert wird; z. B. entsteht das $\text{HgCl}_2 \cdot \text{ClNO}$ aus HgCl und ClNO. In anderen Fällen wird das ClNO erst angelagert und danach tritt Oxydation unter Bildung der Nitrosoverbindung ein, z. B. die Bildung von $[\text{CuNO}]\text{Cl}_2$ und $[\text{MnNO}]\text{Cl}_3$. Formal können wir diese Prozesse mit entsprechenden Reaktionen des SO_2 vergleichen, z. B.²⁾



Drittens gibt es die Verbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ClNO}$ und $\text{PtCl}_4 \cdot 2 \text{ClNO}$. Diese Verbindungen sind recht stabil und die Suszeptibilitäten sind gut wiedergegeben. Die Reaktionsfähigkeit des ClNO ist hier sozusagen verlorengegangen. RHEINBOLDT und WASSERFUHR³⁾ haben vorgeschlagen, das $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{ClNO}$ als $(\text{SnCl}_6)(\text{NO})_2$ zu formulieren. Wir schließen uns dieser Auffassung an und erweitern den Vorschlag auch für die übrigen Verbindungen dieses Typus, nämlich:

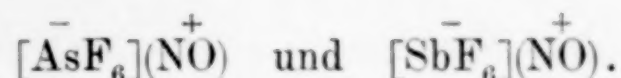


¹⁾ H. GALL u. H. MENGDEHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 86.

²⁾ W. WARDLAW u. F. W. PINKARD, J. chem. Soc. London **121** (1922), 210.

³⁾ H. RHEINBOLDT u. R. WASSERFUHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 732.

Diese Verbindungen sind stabil gegen Erhitzen; ausgenommen ist die Bleiverbindung, die wie die analoge Ammoniumverbindung instabil ist. Die RUFF'schen Fluoride, die bis zur Glühhitze stabil sind, gehören auch in diese Gruppe, und wir geben ihnen die Konstitution:



Nach dieser Auffassung sind diese Verbindungen alle koordinativ abgesättigt und den gleichartig zusammengesetzten Alkalihalogenidverbindungen vollkommen analog. Es ist zu erwarten, daß sie mit den analogen und gleichräumigen Kalium- und Ammoniumverbindungen isomorph sind.

Darstellung und Analyse der Verbindungen

Das zur Darstellung verwendete Nitrosylchlorid wurde nach RÜST¹⁾ hergestellt. Die direkte Synthese aus NO und Cl₂ wurde auch versucht; wir sind aber bei der erstgenannten Methode geblieben, die schneller ein reines (Cl₂-freies) Produkt liefert. Die Reaktionen wurden in zugeschmolzenen oder offenen, mit P₂O₅-Röhren geschützten Reaktionsröhren ausgeführt. Nach der Reaktion wurde der Nitrosylchloridüberschuß vorsichtig abgedunstet, in einigen Fällen im Vakuum über P₂O₅.

Über die Analysen ist nichts Spezielles anzuführen. Sie wurden nach bekannten Standardmethoden ausgeführt. Nur bemerken wir, daß es bei den Manganbestimmungen nach der Persulfatmethode (wenn man in derselben Probe Cl und Mn bestimmen will) notwendig ist, den Silberionenüberschuß mit Chlorid zu entfernen, weil man sonst Oxydation des Manganoions bis zum Permanganation in beträchtlicher Menge beobachtet. Sämtliche Analysen waren Gewichtsanalysen.

CuCl·ClNO. SUDBOROUGH²⁾ hat durch Einwirkung von ClNO auf metallisches Kupfer oder CuCl eine Verbindung dargestellt, der er die Formel Cu₂Cl₂·2ClNO gab. Wir haben die Synthese nach GALL und MENGDEHL³⁾ durchgeführt.

		Ber.	Cu 38,66 %	Cl 43,11 %
Präp. 1	Gef.	„	39,63 %	
„ 2	„	„	38,91, 39,99 %	„ 43,30 %
„ 3	„	„	38,86 %	„ 43,33 %

¹⁾ C. RÜST, Anleitung zur Darstellung anorg. Präparate 1903.

²⁾ J. J. SUDBOROUGH, J. chem. Soc. London 59 (1891), 655.

³⁾ H. GALL u. H. MENGDEHL, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927), 86.

Wir schließen uns der Auffassung von GALL und MENGDEHL an, daß die Verbindung eine Nitrosoverbindung der Formel $[\text{Cu} \cdot \text{NO}] \text{Cl}_2$ ist, in Übereinstimmung mit den vorläufigen magnetischen Messungen, die Paramagnetismus geben, d. h. also die Verbindung enthält nicht ein-, sondern zweiwertiges Kupfer.

$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$. Diese Verbindung wurde nach SUDBOROUGH¹⁾ dargestellt durch Einwirkung von ClNO auf Zn-Metall. Die Verbindung ist sehr zersetzlich und die magnetische Messung deshalb nicht gut. Es wird deshalb nur eine Zn-Bestimmung angegeben.

Ber. Zn 32,40 % Gef. Zn 33,05 %.

$\text{MnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$. Nitrosylchlorid greift Mn-Metall nicht an, weder in der Kälte noch in der Wärme. Eine Additionsverbindung durch Einwirkung auf MnCl_2 konnte SUDBOROUGH nicht isolieren; wenn man aber nach GALL und MENGDEHL mit scharf getrocknetem MnCl_2 arbeitet, geht die Reaktion glatt. Das Rohr war mit einem P_2O_5 -Rohr geschlossen, später zugeschmolzen. Die Analysen sind nicht gut, geben aber die angeführte Zusammensetzung wieder. GALL und MENGDEHL bestimmten die Verhältniszahlen Mn:Cl:NO.

	Ber.	Mn 28,72 %	Cl 55,62 %
Präp. 1	Gef.	„ 29,32 %	„ 54,59 %
„ 2	„	„ 29,01 %	„ 55,03 %

$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{ClNO}$. Die Verbindung wurde nach SUDBOROUGH aus Pt und ClNO dargestellt (bei 100° in 3 Tagen). Wir bekamen nur eine kleine Menge brauner Kristalle, die gemessen und danach analysiert wurden.

Ber. Pt 41,71 % Gef. Pt 41,90 %.

Durch Eindampfen von Pt mit Königswasser isolierte BOYE und ROGERS eine Verbindung mit 41,26% Pt und 43,89% Cl, die vermutlich mit der ClNO-Verbindung identisch ist. Beide lösen sich in Wasser unter Abgabe von NO_2 . Wir haben zufällig auch diese braunen Kristalle bekommen, deren Analyse aber niedrigere Werte für Pt gab, nämlich 40,65% Pt. Wahrscheinlich wird die Nitrosylverbindung auch durch die Königswasserreaktion gebildet, eine genauere Untersuchung muß es jedoch sicherstellen.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClNO}$. Die Verbindung wurde nach RHEINBOLDT und WASSERFUHR²⁾ dargestellt, und wir können die Angaben dieser Autoren bestätigen. Nach Sublimation (im geschlossenen Rohr) bei 155° gab die Analyse:

Ber. Sn 30,33 % Cl 54,34 % Gef. Sn 30,40 % Cl 54,17 %.

¹⁾ J. J. SUDBOROUGH, J. chem. Soc. London **59** (1891), 655.

²⁾ H. RHEINBOLDT u. R. WASSERFUHR, Ber. dtsh. chem. Ges. **60** (1927), 732.

HgCl₂ · ClNO. Nach SUDBOROUGH gibt Hg und ClNO nur HgCl₂, dagegen kann man die ClNO-Verbindung aus ClNO und HgCl oder HgCl₂ isolieren¹⁾. Die Verbindung wurde nach den Angaben von GALL und MENGDEHL dargestellt.

	Ber.	Hg 59,50%	Cl 31,58%
Präp. 1	Gef.	„ 60,13%	
„ 2	„	„ 60,64%	„ 30,92%

Die Verbindung gibt bei gewöhnlicher Temperatur ClNO ab.

AlCl₃ · ClNO. SUDBOROUGH erhielt bei Einwirkung des ClNO auf Al-Metall nur AlCl₃. Das ist recht merkwürdig, weil ClNO sich glatt an AlCl₃ addieren läßt²⁾. Umsublimiertes AlCl₃ wurde mit einem Überschuß an flüssigem ClNO 6 Stunden sich selbst überlassen. Die Temperatur war ungefähr -15° . Das Rohr war mit einem P₂O₅-Rohr verschlossen. Der ClNO-Überschuß wurde im Vakuum abgedampft. Die gelbe Substanz wurde im zugeschmolzenen Schmelzpunktsrohr bei 108—112° flüssig (tauartig). Sie ließ sich im trockenen CO₂-Strom sublimieren, doch nicht ohne Zersetzung.

	Ber.	Al 13,56%	Cl 71,32%
Präp. 1	Gef.	„ 13,86%	„ 71,74%
„ 2	„	„ 13,74%	„ 71,52%

Die Verbindung zerfließt in der Luft und muß im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt werden.

SbCl₅ · ClNO. Wir geben die Beobachtungen an dieser Verbindung etwas detailliert wieder, weil die Angaben in der Literatur über die Produkte der Einwirkung von ClNO auf Sb-Verbindungen nicht übereinstimmen. Aus der Untersuchung von SUDBOROUGH ist zu folgern, daß man durch die Reaktion des ClNO mit Sb-Metall oder SbCl₃ eine Verbindung mit der Zusammensetzung 2SbCl₅ · 5ClNO erhalten sollte. Die Versuche wurden wiederholt, und es ergab sich folgendes: Es wurde ein Präparat aus Sb-Metall und eines aus SbCl₃ dargestellt. Die Schmelzpunkte waren nach kurzem Trocknen über P₂O₅ 162° und 166°. Nach Sublimation im CO₂-Strom waren die Temperaturen des beginnenden Schmelzens der Kristalle 162° und 174° (abgeschmolzenes Schmelzpunktsrohr). Die schönen gelben Kristalle gaben folgende Analysen:

Ber.	Sb 33,40%	Cl 58,35%	für SbCl ₅ · ClNO
„	„ 26,33%	„ 57,50%	„ 2 SbCl ₅ · ClNO
Gef.	„ 33,58%	„ 58,05%	Präparat aus Sb-Metall
„	„ 33,72%	„ 58,17%	„ „ SbCl ₃

¹⁾ H. GALL u. H. MENGDEHL, Ber. deutsch. chem. Ges. **60** (1927), 86.

²⁾ H. RHEINBOLDT u. R. WASSERFUHR, Ber. deutsch. chem. Ges. **60** (1927), 733.

Es handelt sich also zweifelsohne um eine gut definierte Verbindung der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$. SUDBOROUGH hat keine Cl-Bestimmungen ausgeführt, die seiner Meinung nach zwecklos sind wegen des kleinen Unterschiedes im Cl-Gehalt für die verschiedenen möglichen Formeln; so hat z. B. $\text{SbCl}_5 \cdot 2\text{ClNO}$ 28,31 % Sb und 57,73 % Cl. Die Cl-Bestimmung ist jedoch nicht ganz ohne Bedeutung. GALL und MENGDEHL¹⁾ haben ebenfalls die Verbindung von SUDBOROUGH studiert (dargestellt aus SbCl_3 , nicht aus Sb-Metall) und haben $\text{Sb}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:5,96:0,91$ gefunden.

VAN HETEREN²⁾ beschrieb eine Verbindung derselben Zusammensetzung, wie SUDBOROUGH aus SbCl_5 und ClNO dargestellt, teilt aber keine Analysen mit. Wir ließen flüssiges ClNO auf flüssiges SbCl_5 einwirken und bekamen auch hier schöne gelbe Kristalle, die nach Sublimation bei 176° schmolzen (VAN HETEREN gibt 180° an). Die Analyse gab:

Ber.	Sb 33,40 %	Cl 58,35 %	für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$
Gef.	„ 33,32 %	„ 58,64 %	.

Die Verbindung von VAN HETEREN ist also identisch mit der von SUDBOROUGH, aber die Zusammensetzung ist $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$ und nicht $2\text{SbCl}_5 \cdot 5\text{ClNO}$.

Endlich haben wir nach RHEINBOLDT und WASSERFUHR³⁾ SbCl_5 in CCl_4 gelöst und tropfenweise zu ClNO in CCl_4 bei -15° gegeben. Es scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach Sublimation den Schmelzp. 172° hatten, und die 33,26 % Sb enthielten, entsprechend $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$.

Aus Sb, SbCl_3 und SbCl_5 entsteht somit nur eine Verbindung. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClNO}$ und die Verbindung $2\text{SbCl}_5 \cdot 5\text{ClNO}$ existiert nicht.

Zusammenfassung

Die Struktur des Nitrosylchlorids wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß hier Resonanz zwischen drei kanonischen Strukturen möglich ist. Je nachdem man die Literaturwerte für den Cl-N-Abstand von 1,95 Å oder 1,7 Å zugrunde legt, gibt die Ionenstruktur oder geben die kovalenten Strukturen den überwiegenden Beitrag zum stationären Zustand.

Die Molekeln ClNO und SO_2 sind, lose betrachtet, isoster.

¹⁾ H. GALL u. MENGDEHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 86.

²⁾ W. J. VAN HETEREN, Z. anorg. Chem. **22** (1900), 278.

³⁾ H. RHEINBOLDT u. R. WASSERFUHR, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 733.

Durch Messungen an ClNO-Verbindungen mit impulslosen Ionen wird der Diamagnetismus des ClNO sichergestellt.

Die Auffassung von RHEINBOLDT und WASSERFUHR über die Konstitution der Verbindungen von ClNO mit anorganischen Chloriden wird für sämtliche Verbindungen angenommen. Das ClNO gibt folgende Verbindungstypen mit anorganischen Chloriden: $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ClNO}$, $[\text{CuNO}]\text{Cl}_2$ und $[\text{SbCl}_6](\text{NO})$ oder $[\text{SbF}_6](\text{NO})$.

Die Verbindung $2 \text{SbCl}_5 \cdot 5 \text{ClNO}$ von VAN HETEREN existiert nicht. Aus ClNO und Sb, SbCl_3 oder SbCl_5 entsteht nur $[\text{SbCl}_6](\text{NO})$.

Dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. J. A. CHRISTIANSEN, möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an meiner Arbeit bestens danken.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium A, Königl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1939.

Das Gitter der Hochtemperaturform von Kaliumhydroxyd

VON WOLFRAM TEICHERT¹⁾ und WILHELM KLEMM

Mit 3 Abbildungen im Text

Obwohl die Alkalimetallhydroxyde zu den bekanntesten und wichtigsten Stoffen der anorganischen Chemie gehören, ist über ihren Gitteraufbau noch sehr wenig bekannt. Zuverlässig aufgeklärt ist bisher nur das Lithiumhydroxyd, das als Schichtengitter kristallisiert²⁾. Die übrigen Hydroxyde besitzen außer der bei Zimmertemperatur stabilen Form noch Hochtemperaturmodifikationen. Über die Struktur der Tieftemperaturformen weiß man noch nichts. Über die Hochtemperaturmodifikationen liegt nur eine Angabe von C. D. WEST³⁾ vor, nach der Natriumhydroxyd bei höherer Temperatur möglicherweise Kochsalzstruktur mit $a = 5,00 \text{ \AA}$ besitzt. Aus der sehr vorsichtigen Form der Mitteilung⁴⁾ sowie aus der Tatsache, daß diese vorläufige Angabe bisher nicht durch genauere Mitteilungen über das Verfahren und die erhaltenen Diagramme näher erläutert worden ist, scheint uns jedoch zu folgen, daß WEST seiner Sache nicht ganz sicher ist. Es erschien daher notwendig, weitere Versuche zur Aufklärung der Strukturen der Hochtemperaturmodifikationen der Alkalimetallhydroxyde anzustellen.

Sieht man die von G. v. HEVESY⁵⁾ bestimmten Schmelz- und Umwandlungstemperaturen (Tabelle 1) durch, so erkennt man, daß experimentell Natriumhydroxyd für die Untersuchung besonders ungünstig ist; denn die Differenz zwischen Umwandlungs- und Schmelzpunkt beträgt hier nur 19° . Infolgedessen ist eine sehr genaue Einstellung der Temperatur und gute Temperaturkonstanz in der Heiz-

¹⁾ D 86.

²⁾ TH. ERNST, Z. physik. Chem., Abt. B **20** (1933), 65.

³⁾ C. D. WEST, J. physic. Chem. **39** (1935), 493.

⁴⁾ „From X-ray powder data at 300° I have some evidence that the high temperature modification of sodium hydroxide has the sodium chloride structure with $a = 5,00$.“

⁵⁾ G. v. HEVESY, Z. physik. Chem. **73** (1910), 667.

Hydroxyd eingetaucht und sofort wieder herausgezogen. Bei einiger Übung gelang es so, auf dem Platindraht eine Hydroxydschicht zu erzeugen, die einerseits so dick war, daß bei den Röntgenaufnahmen keine Platinlinien auftraten, die aber andererseits fest genug war, um bei den weiteren Operationen nicht abzubröckeln. Nach dem Erkalten des Stäbchens wurde der Hahn *F* geschlossen, das Stäbchen *E* soweit wie möglich nach oben gezogen und von *G* aus Stickstoff durch den Ansatz *D* geleitet. Jetzt wurde der Ansatz *D* abgehoben und auf die Röntgenkamera gesetzt, die ebenfalls von CO_2 -freiem Stickstoff durchströmt war. Durch Verschieben des Glasstabes wurde jetzt das Röhrchen *E* mit dem Substanzstäbchen in die Kamera eingesetzt.

Während des nun folgenden Anheizens der Kamera und der Röntgenaufnahmen strömte dauernd ein rascher Stickstoffstrom durch die Kamera. Leider erwies es sich erforderlich, sehr lange (20 bis 50 Stunden) zu belichten, um einigermaßen brauchbare Diagramme zu erhalten. Dadurch war natürlich die Gefahr gegeben, daß sich doch Spuren von Karbonat an der Hydroxydoberfläche bildeten.

In der Tat zeigte ein Vergleich der erhaltenen Röntgendiagramme mit einer Karbonat-Aufnahme, die unter denselben Bedingungen — natürlich unter Benutzung einer Quarzkapillare — durchgeführt wurde, daß die Linien in der Hauptsache von Karbonat herrührten. Daneben zeigten sich jedoch einige Linien, die sicher keine Platinlinien waren und daher nur vom Hydroxyd herrühren konnten. Die Intensität dieser zusätzlichen Linien war von Präparat zu Präparat etwas verschieden. Das ist auch verständlich, da ja der Karbonatgehalt infolge von Oberflächenreaktionen von Präparat zu Präparat etwas verschieden gewesen sein dürfte. Es entstand nun die Aufgabe, die Hydroxydlinien von den Karbonatlinien sicher zu trennen. Dies war aus zwei Gründen zunächst nicht ganz sicher: Einmal war es möglich, daß man bei der Karbonataufnahme schwache Linien übersehen hatte und daß man daher dem Kaliumhydroxyd zu viel Linien zuschrieb. Andererseits war damit zu rechnen, daß Hydroxydlinien mit starken Karbonatlinien koindizierten und daß man daher zu wenig Hydroxydlinien annahm. Glücklicherweise zeigten nun aber die Hydroxydlinien eine Besonderheit, die ihre Aussonderung erleichterte. Die stärksten Hydroxydlinien waren nämlich, wie Abb. 2 erkennen läßt¹⁾, aus einzelnen Punkten zusammengesetzt, weil offenbar das Kristallgefüge des Kaliumhydroxyds ziemlich grob war.

¹⁾ Leider ist es nicht möglich, dies in der Reproduktion an allen Stellen genügend deutlich wiederzugeben.

Dadurch ließen sich zumindest die stärksten Hydroxydlinien mit recht großer Sicherheit erkennen und aussondern.

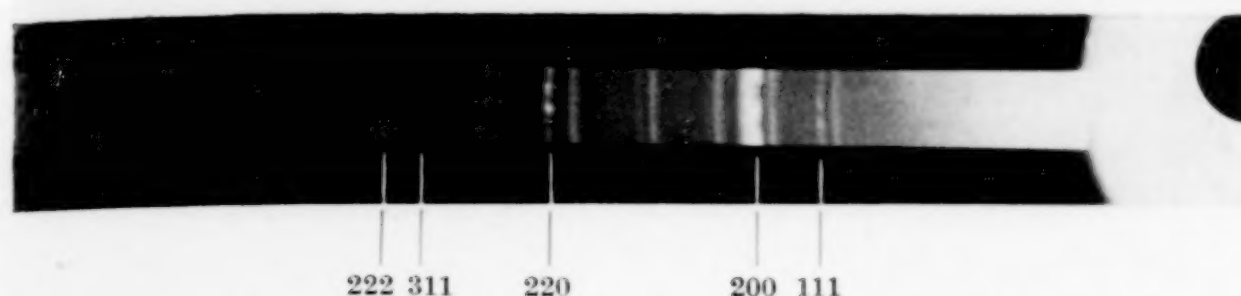


Abb. 2. Film mit Karbonat- und Hydroxydlinien

Das Gesamtbild der Aufnahmen ist in Abb. 3 zusammengestellt. Es ergibt sich daraus, daß das Diagramm des Kaliumhydroxyds linienarm ist, was für eine hohe Symmetrie spricht. In der Tat zeigte die Auswertung nach den HULL-DAVEY-Kurven, daß eine kubische Struktur vorliegt. Da nur ungemischte Indizes vorkommen, ist Kochsalzstruktur von vornherein wahrscheinlich. Mit dieser Annahme sind auch die Intensitäten, soweit man hier eine sichere Aussage machen kann (siehe Tabelle 2), in Übereinstimmung.

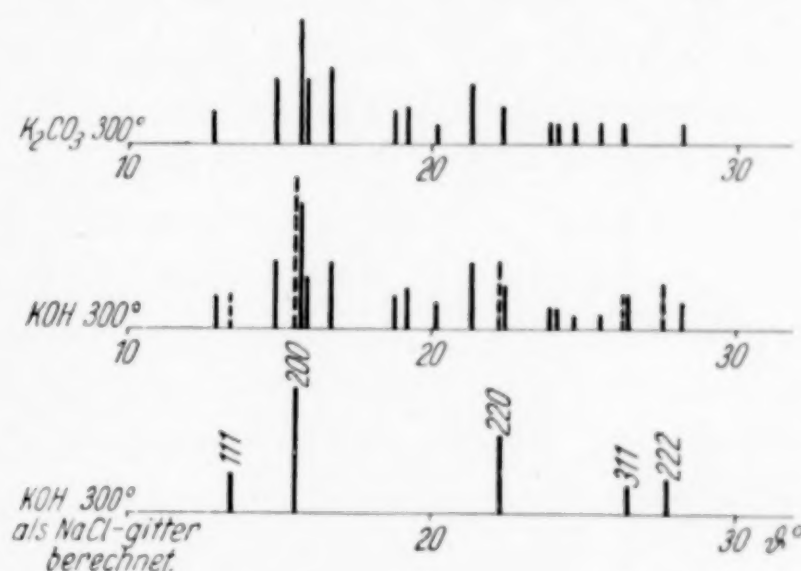


Abb. 3. Übersicht über die Röntgendiagramme

Tabelle 2

Auswertung des Kaliumhydroxyd-Diagramms. KOH 300°

hkl	Intensität		a
	ber.	gef.	
111	9,3	s-m	5,79
200	31,0	stst	5,79
220	18,5	m	5,79
311	4,9	ss	5,77
222	5,7	s	5,77
			a = 5,78 Å

Die genaue Berechnung der Gitterkonstante ist dadurch erschwert, daß man die Stäbchendicke nicht genau genug ausmessen

konnte. Man ging daher so vor, daß man die Karbonatlinien mit denen verglich, die im Markröhrchen, d. h. mit genau vermeßbarer Stäbchendicke, hergestellt waren. Aus der Linienverschiebung ließ sich dann die Korrektur für die Stäbchendicke des Hydroxyds leicht ermitteln. So erhielt man schließlich als Gitterkonstante des Kaliumhydroxyds $a = 5,78 \text{ \AA}$. Dies würde bei Zimmertemperatur einem a -Wert von $5,72 \text{ \AA}$ entsprechen und führt zu einem Radius der Hydroxylgruppe von $1,53 \text{ \AA}$.

Die hier für das Kaliumhydroxyd erhaltenen Ergebnisse sind gleichzeitig ein starker Hinweis dafür, daß auch die Strukturbestimmung von WEST für Natriumhydroxyd richtig ist. Denn einmal gibt WEST ebenfalls Kochsalzstruktur an. Ferner folgt aus der von ihm bestimmten Gitterkonstante ein Radius der Hydroxylgruppe von $1,50 \text{ \AA}$, d. h. fast der gleiche Wert, den wir aus dem KOH-Gitter abgeleitet haben. Schließlich haben J. GOUBEAU und W. KLEMM¹⁾ bereits darauf hingewiesen, daß mit diesem Wert auch der von ERNST aus dem Gitter des Lithiumhydroxyds abgeleitete Radius der OH-Gruppe ($1,45 \text{ \AA}$) in bestem Einklang ist. Denn einmal ist es nicht merkwürdig, daß der Radius für die Hydroxylgruppe vom Lithium zum Kalium über das Natrium etwas ansteigt, da ja die Feldwirkung beim Li^+ -Ion am größten ist. Außerdem kann der etwas kleinere Wert beim LiOH auch dadurch bedingt sein, daß hier ein Schichtengitter vorliegt, in dem die Abstände $\text{Li}^+ - \text{OH}^-$ durch Polarisationswirkungen etwas verkürzt sein können.

Alles in allem ordnet sich somit hier alles in so glatter Weise zueinander, daß uns trotz aller Bedenken, die man vielleicht aus experimentellen Gründen gegen unsere Strukturbestimmung des Kaliumhydroxyds erheben könnte, der hier vorgelegte Strukturvorschlag ziemlich gesichert erscheint.

Wir haben uns bemüht, auf die gleiche Weise die Struktur der Hochtemperaturformen von Rubidium- und Cäsiumhydroxyd aufzuklären. Diese Versuche haben vorläufig noch zu keinem Ergebnis geführt. Beim Rubidiumhydroxyd ist die von vornherein naheliegende Annahme, daß ebenfalls Kochsalzstruktur vorliegt, mit den erhaltenen Diagrammen leidlich vereinbar, sie läßt sich aber mit ihnen nicht beweisen. Beim Cäsiumhydroxyd läßt sich aus den bisher erhaltenen Diagrammen noch weniger ableiten. Die Frage nach der Struktur der Hochtemperaturform dieses Stoffes ist besonders interessant, da hier neben der NaCl - und der CsCl -Struktur noch niedriger

¹⁾ J. GOUBEAU u. W. KLEMM, Z. physik. Chem., Abt. B, **36** (1937), 362.

symmetrische Strukturen in Frage kommen, wie z. B. die TlF-Struktur. Eine Klärung dieser Frage verlangt jedoch die Herstellung von Diagrammen, bei denen die Karbonatlinien ganz oder nahezu ganz unterdrückt sind.

Zum Schluß geben wir in Tabelle 3 noch eine Zusammenstellung der bisher für die Hydrochalkogenide ermittelten Strukturen.

Tabelle 3
Struktur der Alkalimetall-Hydrochalkogenide

	OH	SH	SeH	TeH
Li	Schichtengitter ¹⁾ tetragonal $a = 3,54_9$ $c = 4,33_1$ $c/a = 1,22_1$	noch nicht untersucht	noch nicht dargestellt	noch nicht dargestellt
Na	α -Form: Struktur unbek.	α -Form: rhombo- edrisch (\sim NaCl-Typ) $a = 3,98_6$ $\alpha = 96^\circ 21'$	α -Form: rhombo- edrisch (\sim NaCl-Typ) $a = 6,24_1$ $\alpha = 96^\circ 27'$	
	β -Form: NaCl-Typ ²⁾ $a = 5,00$ (300°)	β -Form: NaCl-Typ $a = 6,07$ (200°)	β -Form: NaCl-Typ $a = 6,30$ (150°)	
K	α -Form: Struktur unbek.	α -Form: rhombo- edrisch (\sim NaCl-Typ) $a = 6,61_0$ $\alpha = 97^\circ 09'$	α -Form: rhombo- edrisch (\sim NaCl-Typ) $a = 6,83_7$ $\alpha = 97^\circ 21'$	
	β -Form: NaCl-Typ $a = 5,78$ (300°)	β -Form: NaCl-Typ $a = 6,67$ (200°)	β -Form: NaCl-Typ $a = 6,92$ (180°)	
Rb	α -Form: Struktur unbek.	α -Form: rhombo- edrisch (\sim NaCl-Typ) $a = 6,89_2$ $\alpha = 97^\circ 13'$	α -Form: rhombo- edrisch (\sim NaCl-Typ) $a = 7,11_6$ $\alpha = 98^\circ 07'$	
	β -Form: NaCl-Typ?	β -Form: NaCl-Typ $a = 6,97$ (200°)	β -Form: NaCl-Typ $a = 7,21$ (180°)	
Cs	α -Form: } Struktur β -Form: } unbek.	CsCl-Typ $a = 4,30_2$ (20°)	CsCl-Typ $a = 4,43_7$ (20°)	

Zusammenfassung

1. Die Hochtemperaturform des Kaliumhydroxyds kristallisiert in der Kochsalzstruktur.

¹⁾ Th. ERNST, Z. physik. Chem., Abt. B, **20** (1933), 65.

²⁾ C. D. WEST, J. physic. Chem. **39** (1935), 495.

2. Damit wird die Angabe von WEST, daß auch Natriumhydroxyd bei höheren Temperaturen in der Kochsalzstruktur kristallisiert, gesichert.

3. Der Radius der Alkalihydroxylgruppe steigt vom Lithiumhydroxyd (1,45 ÅE) zum Natriumhydroxyd (1,50 ÅE) und Kaliumhydroxyd (1,53 ÅE) etwas an.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1939

XXIX. Mitteilung über Metallcarbonyle¹⁾

Von W. HIEBER und Mitarbeitern

Der Mechanismus der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden

Von HANS SCHULTEN

Mit einer Abbildung im Text

Vor kurzem wurde gezeigt, daß man für die Hochdrucksynthese des Kobalttetracarbonyls $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ besonders vorteilhaft Kobalt(II)-jodid oder -sulfid als Ausgangsmaterial verwendet¹⁾. Die Umsetzung, die unter bestimmten Bedingungen quantitativ verläuft, stellt, zumal wenn durch Zumischung von Wasserstoff die Bildung von Kobaltcarbonylwasserstoff $(\text{CO})_4\text{CoH}$ als Zwischenprodukt ermöglicht wird, gegenüber den bekannten Darstellungsweisen von Kobaltcarbonyl einen wesentlichen Fortschritt dar. Über das Wesen dieser interessanten Reaktion konnten allerdings noch keine genauen Angaben gemacht werden.

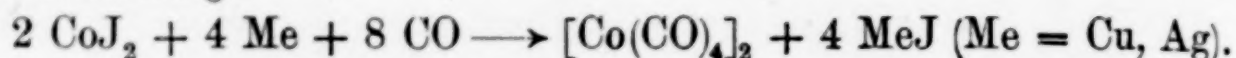
Es ist nun Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Bedingungen festzustellen, unter denen überhaupt aus Halogenverbindungen reine Carbonyle entstehen²⁾. Die Versuche wurden zwar zunächst nur mit Kobalthalogeniden ausgeführt; die hier gefundenen Gesetzmäßigkeiten haben aber — wie später noch gezeigt wird — mutatis mutandis genau so für die Halogenide von Eisen und Nickel Geltung. Dadurch erlangen die hier gewonnenen Erkenntnisse über den engeren Rahmen hinaus eine allgemeinere Bedeutung.

Bereits bei der Kohlenoxydreaktion des Kobaltjodids wurde gefunden, daß Zumischung eines Metallpulvers, wie Kupfer oder Silber,

¹⁾ XXVIII. Abhandlg.: W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 261.

²⁾ Auf die Möglichkeit der Reaktion zwischen Verbindungen, und zwar namentlich Oxyden carbonylbildender Metalle und Kohlenoxyd, insbesondere in Gegenwart von Kupfer, wurde schon im DRP. 535437 der I. G. Farbenindustrie (1931; Dr. L. SCHLECHT, Dr. E. KEUNECKE) hingewiesen. Solche Reaktionen werden z. T. bereits großtechnisch ausgenützt.

wesentlich für die vollständige Umsetzung zu Carbonyl ist; es wurde angenommen, daß ein Austausch des Halogens stattfindet unter gleichzeitiger Bindung des freiwerdenden Kobaltmetalls an Kohlenoxyd nach der Gleichung:

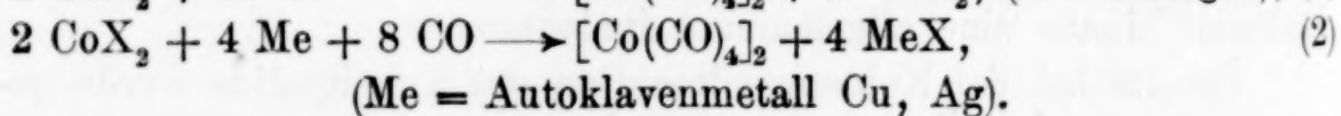
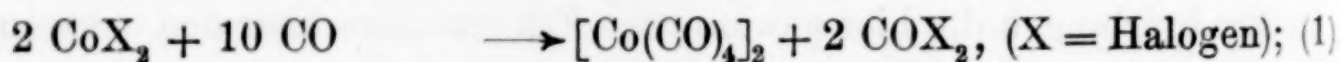


Um nun den Mechanismus der Carbonylbildung aus Halogenverbindungen genauer zu erforschen, wurden einmal Versuche mit den reinen Halogeniden ausgeführt, um den Einfluß des Anions kennenzulernen, und anschließend Versuche mit Gemischen aus Halogenid und verschiedenen Metallen, um den Einfluß des Beimetalls zu untersuchen. In Frage kamen dabei nur das Jodid, Bromid und Chlorid, da Vorversuche ergeben hatten, daß beim Kobalt(II)-fluorid selbst unter extremen Bedingungen keine Bildung von Carbonyl zu erreichen ist.

Ebenso wie früher¹⁾ wurden diese Umsetzungen in mit Kupfer oder Silber ausgekleideten Autoklaven durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß jetzt jeder einzelne Ansatz quantitativ aufgearbeitet und die Menge des umgesetzten Kobalthalogenids bestimmt wurde. Unter gleichbleibenden äußeren Bedingungen (Druck, Laufzeit, Menge Substanz) wurden so Ergebnisse gewonnen, die miteinander verglichen und aus denen Folgerungen gezogen werden können.

1. Das Verhalten der reinen Kobalthalogenide

Setzt man ein wasserfreies Kobalthalogenid unmittelbar, d. h. unter Vermeidung direkter Berührung mit dem Autoklavenmetall, der Einwirkung von Kohlenoxyd unter höherem Druck und bei höherer Temperatur aus, so stellt man nach einer gewissen Zeit die Bildung von reinem Carbonyl fest. Für diese Reaktion bestehen zwei Möglichkeiten, die durch die Gleichungen ausgedrückt werden:



Nach Gleichung (1) würde Halogenkohlenoxyd gebildet, das mit starken Laugen Carbonat und Halogenid gibt nach $\text{COX}_2 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{X}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$. Wenn man also das Gas nach dem Abkühlen des Autoklaven durch Natronlauge leitet, müssen sich Phosgen usw. durch Fällung mit Silbernitrat nachweisen lassen. Bei

¹⁾ XXVIII. Abhandlg.: W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 261.

Ausführung des Versuchs konnten aber höchstens unwägbare Mengen AgX festgestellt werden, ein Beweis, daß die Gleichung (1) nicht in Frage kommt.

Die Reaktion (2) nun ist nach der Versuchsanordnung, die, wie bereits betont, infolge Verwendung von Einsatzgefäßen aus Glas jeden direkten Kontakt zwischen Substanz und Autoklavenwandung ausschließt (vgl. Abb. S. 156), nur möglich, wenn das Ausgangsmaterial die Fähigkeit besitzt, zu sublimieren oder das Halogen abzuspalten. Tatsächlich findet man nach dem Öffnen des Autoklaven die Wandung des Reaktionsraums mit feinen Kriställchen von AgX bzw. CuJ oder sogar den CO-Verbindungen CuBr·CO bzw. CuCl·CO bedeckt. In dieser Beobachtung liegt also ein weiterer Hinweis auf den Reaktionsverlauf nach (2).

Endgültig sichergestellt wird er durch die unterschiedlichen Ausbeuten an Carbonyl aus den verschiedenen Halogeniden; denn da die Tendenz zur Halogenabspaltung in der Reihenfolge Chlorid → Bromid → Jodid wächst, muß auch die Carbonylbildung im gleichen Sinne zunehmen. Tabelle 1 zeigt, daß dies wirklich der Fall ist. Die Zahlen geben in Prozent die Ausbeute an Carbonyl an; sie gelten für einen Anfangsdruck von jeweils 200 Atm Kohlenoxyd und eine Einwirkungszeit von 15 Stunden.

Tabelle 1

Bildung von Kobaltcarbonyl (in %) aus reinen Halogeniden
bei verschiedenen Temperaturen

	150°	200°	250°	300°
CoCl ₂		2,5	3,5	4,5
CoBr ₂		4,5	9,1	
CoJ ₂	100,0	100,0		

Wie ersichtlich, gibt das Jodid bereits bei 150° quantitativ Kobaltcarbonyl.

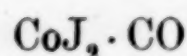
Damit ist bewiesen, daß die Umsetzung sich ausschließlich nach Gleichung 2 abspielt.

Kobaltcarbonyljodid

Der im Vergleich zu Chlorid und Bromid auffallend leichte Umsatz des Kobaltjodids mit Kohlenoxyd bedarf noch einer besonderen Erklärung.

Bei Versuchen, die ohne Temperaturerhöhung durchgeführt wurden, stellte sich heraus, daß das Jodid in der Lage ist, Kohlen-

oxyd in sein Gitter aufzunehmen und ein „Carbonylhalogenid“ zu bilden. Bei Zimmertemperatur entsteht unter genügendem Druck (100 Atm) die Verbindung



in dunkelbraun-schwarzen Kristallen. Auch bei höheren Drucken, z. B. 400 Atm, wird nur 1 Mol CO/Mol CoJ_2 angelagert. Unter Atmosphärendruck ist das Kobaltcarbonyljodid instabil und zerfällt nach wenigen Sekunden unter förmlichem Absieden des Kohlenoxyds. Die Analyse kann daher nur bei schnellstem Arbeiten durch Zersetzung der Substanz mit Pyridin und Messen des entwickelten Gasvolumens durchgeführt werden.

Es ist anzunehmen, daß das $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$ das erste Produkt der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kobaltjodid ist; der charakteristische, stechende Geruch und verschiedene andere Beobachtungen, wie die Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ nach 14tägigem Stehen im Kupferautoklaven¹⁾ lassen darauf schließen, daß die Substanz einen nicht unerheblichen — wenn auch wegen der Zersetzlichkeit nicht meßbaren — Dampfdruck besitzt. Beim Erhitzen unter CO-Druck wird also ein größerer Teil in die Gasphase übergehen und nun Gelegenheit finden, mit dem Metall der Autoklavenwandung zu reagieren, unter Bildung von MeJ und Aufnahme weiteren Kohlenoxyds zu Tetracarbonyl. Das erste Molekül CO spielt dabei den „Schrittmacher“, der die Aufnahme von weiteren CO-Molekülen vorbereitet²⁾.

In dieser Reaktion besitzen wir ferner eine hervorragende Methode, um Kobaltcarbonyl im Laboratoriumsmaßstab zu gewinnen; selbstverständlich wird bei größeren Ansätzen von vornherein Kupferpulver beigemischt, um das Autoklavenmaterial zu schonen und den quantitativen Umsatz mit Sicherheit zu erreichen.

2. Das Verhalten des Kobaltbromids im Gemisch mit verschiedenen Metallen

Nachdem die Umsetzung des CoJ_2 mit Kohlenoxyd soweit geklärt war, trat die Frage in den Vordergrund, ob es nicht möglich sei, auch aus dem Bromid und Chlorid Kobaltcarbonyl in größerem Maßstab zu gewinnen. Da durch die ersten Versuche der Beweis

¹⁾ XXVIII. Abhandlg.: W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 261.

²⁾ Vgl. hierzu W. BILTZ, Naturwiss. **13** (1925), 500.

erbracht war, daß die Umsetzung sich unter Bindung des Halogens an ein anderes Metall und Reaktion des freiwerdenden Kobalts mit Kohlenoxyd abspielt, mußte durch direkte Beimischung eines Metallpulvers zum Kobalthalogenid eine wesentliche Umsatzsteigerung erzielt werden¹⁾. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben dies bestätigt.

Allen gemeinsam waren die Bedingungen: 200 Atm Kohlenoxyd Anfangsdruck, 250° und 15 Stunden Laufzeit. Sie waren auf Grund ausgedehnter Vorversuche gewählt worden, die folgendes ergaben:

1. Bei dem erwähnten Druck ist Kohlenoxyd in solcher Menge vorhanden, daß während der Reaktion kein nennenswerter Druckabfall, also keine wesentliche Konzentrationsänderung des Gases eintritt,

2. bei der gewählten Temperatur wird ein Umsatz erzielt, der analytisch gut zu erfassen ist, und

3. ist nach 15 Stunden kein merklicher Fortschritt der Reaktion mehr festzustellen.

In der neuen Versuchsreihe wurden zunächst Kupfer- und Silberpulver in wechselnden Mengen als Beimetall verwendet; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei die Zahlen wieder die Ausbeute an Carbonyl in Prozent angeben.

Tabelle 2

Bildung von Kobaltcarbonyl (in %) aus Kobaltbromid
im Gemisch mit Cu-, Ag-, Au- und Pt-Pulver

CoBr ₂ :Me	Molverhältnis						
	1:1/2	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6
Kupfer	12,0		61,5	70,4	75,8	79,6	82,3
Silber			27,2	28,8	30,2		
Gold			5,5		6,6		
Platin		13,1					

Die Zahlen zeigen:

1. die erwartete Umsatzsteigerung ist in großem Umfang eingetreten,

¹⁾ Vgl. hierzu auch W. u. W. J. MANCHOT, Darstellung von Rutheniumcarbonylen, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936), 385; doch ist dort nur die Rede von Kupfer und Silber als Beimetallen, während hier der Einfluß noch einer Reihe anderer Metalle vor allem quantitativ untersucht wird.

2. das Kupferpulver ist mehr als doppelt so wirksam als Silberpulver.

Es wurde vermutet, daß die besonders ausgeprägte Wirksamkeit des Kupfers auf das größere Bindungsvermögen der Kupfer(I)-halogenide für Kohlenoxyd zurückzuführen sei. Es war denkbar, daß die Kupfer(I)-halogenide gerade dadurch in hohem Maße befähigt sind, Kohlenoxyd zu aktivieren und auf andere Metalle, in diesem Falle Kobalt, zu übertragen. Wenn dies der Grund für die unterschiedliche Wirksamkeit der beiden Metalle war, so mußte ein Versuch mit Goldpulver das gleiche oder ein noch besseres Ergebnis bringen als das mit Kupfer erhaltene. Denn auch das Gold hat ein erheblich größeres Bindungsvermögen für Kohlenoxyd als Silber, das $\text{AuCl}\cdot\text{CO}$ ist eine verhältnismäßig beständige Substanz¹⁾. Wenn man nach O. H. WAGNER²⁾ einen Vergleich zwischen den Zersetzungsdrucken von Halogen-Kohlenoxyd-Verbindungen und Ammoniakaten zieht, so müßte die CO-Verbindung des Gold(I)-chlorids sogar eine höhere Dissoziationswärme haben als die des Kupfer(I)-chlorids. Dagegen ist vom Silber ein Halogencarbonyl überhaupt nicht bekannt.

Die Versuche mit Goldpulver ergaben nun, daß die Beimengung dieses Metalls genau den entgegengesetzten Erfolg hat (Tabelle 2); die Ausbeute an Carbonyl ist noch geringer als ohne Zusatz von Metall überhaupt.

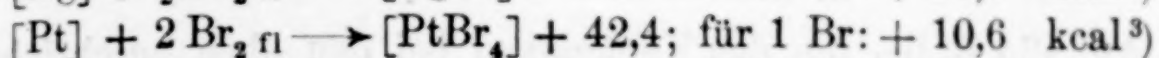
Als Ergänzung wurde noch ein Versuch gemacht, bei dem Platinmohr dem Kobaltbromid im Verhältnis 1:1 beigemischt war. Unter den üblichen Bedingungen wurden 13,1 % zu Carbonyl umgesetzt. Dabei hätte man gerade vom Platin, das mehrere stabile Carbonylhalogenide bildet, im Sinne der oben gemachten Ausführungen eine besonders große Wirksamkeit erwarten können.

Es zeigte sich also, daß nicht die Fähigkeit zur Bindung oder Übertragung von Kohlenoxyd das Maß für die Wirksamkeit eines Beimetalls sein konnte, sondern daß hier eine andere Gesetzmäßigkeit vorliegen mußte.

Bei einem Vergleich der Versuchsergebnisse mit thermochemischen Daten fiel nun auf, daß in den untersuchten Fällen eine weitgehende Parallelität mit den Bildungswärmen der Beimetallhalogenide herrscht. Im folgenden seien zunächst die Bildungswärmen von CuBr , AgBr , AuBr und PtBr_4 aufgeführt:

¹⁾ W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925), 2175.

²⁾ O. H. WAGNER, Z. anorg. allg. Chem. 196 (1931), 364 ff.



Die Abstufung ist also hier $\text{Cu} \longrightarrow \text{Ag} \longrightarrow \text{Pt} \longrightarrow \text{Au}$, d. h. es herrscht die gleiche Regelmäßigkeit wie bei den oben angeführten Versuchsergebnissen. Das bedeutet aber weiter, daß das Bindungsvermögen der Beimetallhalogenide für Kohlenoxyd von ganz untergeordneter Bedeutung ist, ja daß die Carbonylbildung selbst nur eine sekundäre Erscheinung sein kann. Der primäre Vorgang besteht vielmehr in einer Reaktion im festen Zustand zwischen dem Kobalthalogenid und dem beigemischten Metall: $\text{CoX}_2 + 2 \text{Me} \longrightarrow 2 \text{MeX} + \text{Co}$. Bei einer gegebenen Temperatur verläuft die Umsetzung um so vollständiger, je größer die Bildungswärme des entstehenden Halogenids ist; dabei ist Voraussetzung für den Eintritt einer Reaktion, daß mindestens zwei der beteiligten vier Komponenten imstande sind, Mischkristalle zu bilden.

Die logische Folgerung aus dieser Erkenntnis war die Verwendung von Metallen, die unedler sind als Kobalt, da dann quantitativer Umsatz zu erwarten war. Die Versuche wurden vorerst mit Cadmium und Zink durchgeführt⁵⁾. Tatsächlich wurde nun das Kobaltbromid zu 100 % umgesetzt, und damit grundsätzlich die Richtigkeit der oben angestellten Überlegungen auch für diese Metalle bewiesen. Beim Aufarbeiten dieser Ansätze wurde allerdings kein reines Tetracarbonyl gefunden, sondern es stellte sich heraus, daß die Reaktion noch weiter gegangen war, und daß das eben gebildete Carbonyl seinerseits mit noch unverbrauchtem Metallpulver reagiert hatte unter Bildung von gemischten Metallcarbonylen: $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2 \text{Me}$ (Me = Zn, Cd). Auf diese neue Synthese von Verbindungen des an sich schon bekannten Typs⁶⁾ soll erst in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

¹⁾ J. THOMSEN, Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. (im folgenden L.-B. abgekürzt).

²⁾ W. A. ROTH, L.-B.

³⁾ O. PIGEON, L.-B.

⁴⁾ W. FISCHER u. W. BILTZ, L.-B.

⁵⁾ Bildungswärmen:

$[\text{Cd}] + \text{Br}_2 \text{ fl} \longrightarrow [\text{CdBr}_2] + 74,5 \text{ kcal}$ (F. ISHIKAWA u. Y. UEDA, L.-B.).

$[\text{Zn}] + \text{Br}_2 \text{ fl} \longrightarrow [\text{ZnBr}_2] + 77,0 \text{ kcal}$ (W. KLEMM u. H. JACOBI, L.-B.).

⁶⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 19; vgl. auch M. P. SCHUBERT, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933), 4563.

3. Das Verhalten der Kobaltbromid-Metall-Gemische in indifferenten Atmosphäre

Auf die Rolle, die das Kohlenoxyd bei den oben beschriebenen Reaktionen im festen Zustand spielt, soll noch etwas näher eingegangen werden. Wenn man nämlich zunächst von der Bildung und Gewinnung von Kobaltcarbonyl absieht, muß man sich die Frage vorlegen, ob die Verwendung von Kohlenoxyd bei diesen Reaktionen überhaupt notwendig ist und ob nicht der Umsatz genau so weit geht, wenn man irgendein anderes indifferentes Gas anwendet. Es wäre denkbar, daß die Carbonylbildung eine mehr nebensächliche Erscheinung ist, indem das nach $\text{CoBr}_2 + 2 \text{Me} \rightleftharpoons 2 \text{MeBr} + \text{Co}$ entstehende Kobaltmetall zufällig in der Lage ist, mit Kohlenoxyd unter Carbonylbildung zu reagieren. Oder muß man annehmen, daß das Kohlenoxyd ein integrierender Bestandteil des Systems ist, ohne den dies eine völlige Verschiebung erleidet? Es ist also festzustellen, in welchem Umfang sich die Umsetzung des Kobalthalogenids mit Metallen in indifferenter Atmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen (Druck, Temperatur) vollzieht.

Bei einigen Versuchen wurde nun das Kohlenoxyd durch Argon ersetzt. Als Beimetalle wurden wieder Kupfer und Silber verwendet, ferner Cadmium und Zink. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und zum Vergleich die entsprechenden Werte in Kohlenoxyd aufgeführt.

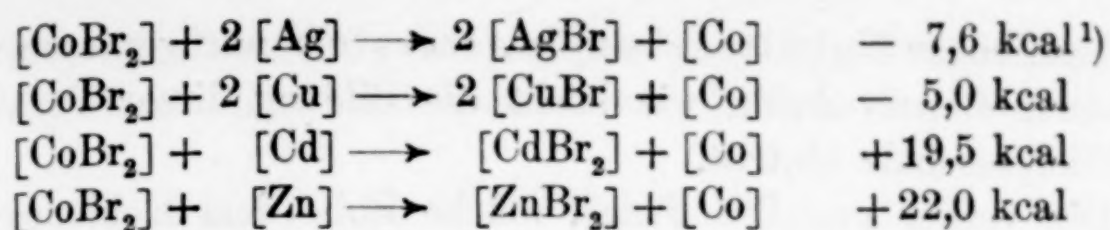
Tabelle 3

Umsetzung von Kobaltbromid-Metall-Gemischen
in Argon- bzw. Kohlenoxyd-Atmosphäre

$\text{CoBr}_2 +$	Molverhältnis $\text{CoBr}_2 : \text{Metall}$	Temp.	Ar-Atm	CO-Atm
Ag	1:3	250°	6,2	28,8*)
Cu	1:4	250°	12,4	75,8*)
Cd	1:1,5	180°	19,6	100,0
Zn	1:2	180°	22,9	100,0

*) Übernommen aus Tab. 2.

Aus der Tabelle lassen sich einige nicht uninteressante Folgerungen ziehen. Zunächst seien die Wärmetönungen der Reaktionen im festen Zustand, berechnet aus den Bildungswärmen der Halogenide, angeführt:

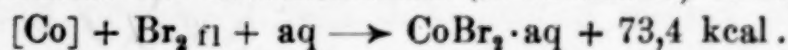


Natürlich handelt es sich hierbei um Näherungswerte, da der Temperaturkoeffizient der Bildungswärmen nicht berücksichtigt werden konnte. Immerhin weisen die Zahlen darauf hin, daß der Grad der Umsetzung im festen Zustand der Wärmetönung der Reaktion parallel geht, wobei jedenfalls wesentlich ist, daß zum mindesten zwei der hier beteiligten Komponenten zur Mischkristallbildung befähigt sind. Es ist daher auch anzunehmen, daß sich bei den geschilderten Reaktionen echte chemische Gleichgewichte einstellen, wie sie bereits früher bei einer ganzen Anzahl von Reaktionen im festen Zustand festgestellt werden konnten²⁾. Im Falle des Silbers gelang es sogar, dies Gleichgewicht von beiden Seiten her zu erreichen; der Umsatz eines CoBr_2 -Ag-Gemisches und der eines AgBr-Co-Gemisches ergänzen sich zu fast genau 100 %.

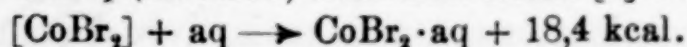
Mischung	Molverh.	Temp.	Druck	Umsatz
$\text{CoBr}_2 + \text{Ag}$	1:3	250°	200 Atm Ar	6,2 %
$\text{AgBr} + \text{Co}$	1:1	250°	200 Atm Ar	93,7 %
Summe:				99,9 %

Streng symbar verlaufen Umsetzung und Wärmetönung nicht, besonders die Reaktion mit Kupfer fällt etwas aus der Reihe. Das ist auf einen geringen, von der Reduktion herrührenden Wasserstoffgehalt des Kupfers zurückzuführen, der in indifferenten (Argon-) Atmosphäre die mit anderer Wärmetönung verlaufende Bildung von Bromwasserstoff zur Folge hat. Der Umsatz der Kobalthalogenid-Kupfer-Gemische ist deshalb mit einem gewissen Vorbehalt in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Recht bemerkenswert ist ferner der Befund, daß bei der Kohlenoxydreaktion der CoBr_2 -Cu-Gemische

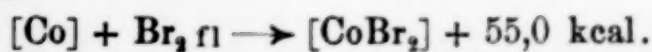
¹⁾ Bildungswärme des Kobaltbromids (J. THOMSEN, L.-B.):



Lösungswärme des CoBr_2 (G. CRUT, Bull. Soc. Chim. [4] 35 (1924), 550:



Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich die Bildungswärme des festen wasserfreien Kobaltbromids:



²⁾ Vgl. z. B. A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938, S. 103, und die dort zit. Literatur.

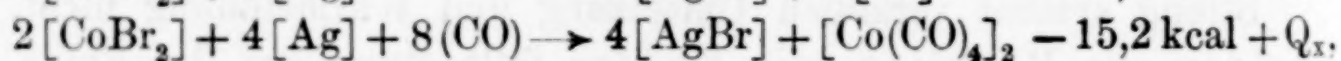
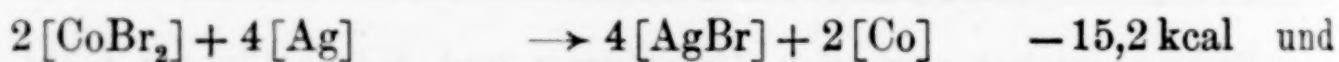
im Abgas sogar Kobaltcarbonylwasserstoff nachgewiesen wurde, ein neuer Beweis dafür, wie leicht die Bildung dieser Verbindung mit Edelgasschale eintritt.

Die vorher gestellte Frage, welche Rolle dem Kohlenoxyd bei den besprochenen Reaktionen zuzuweisen sei, läßt sich jetzt dahingehend beantworten, daß nur die zweite der beiden diskutierten Möglichkeiten in Betracht kommt: Das Kohlenoxyd ist diejenige Reaktionskomponente, die die gegenüber den Versuchen in Argon auf das vier- bis sechsfache gesteigerte Umsetzung des Kobaltbromids bedingt. Der Grund dafür ist aller Wahrscheinlichkeit nach darin zu suchen, daß die Wärmetönung einer Reaktion bei Carbonylbildung gerade um die Bildungswärme des Kobalttetracarbonyls höher ist als bei Umsetzung in indifferenten Atmosphäre.

Leider ist die Bildungswärme von Kobaltcarbonyl bisher nicht bekannt, ihrer Bestimmung stellen sich außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten in den Weg. Rein größenordnungsmäßig dürfte die Wärmetönung der Reaktion



ähnlich wie beim Eisenpentacarbonyl¹⁾ zwischen + 30 und + 50 kcal betragen. Dadurch wird immerhin deutlich, daß der Unterschied der Wärmetönungen zwischen den beiden Umsetzungen



wobei Q_x die Bildungswärme für 1 Mol $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ bedeutet, groß genug ist, um die starke Verschiebung zwischen der Reaktion in Argon und der in Kohlenoxyd zu erklären.

4. Die Kohlenoxydreaktion von Kobaltchlorid

Nachdem die Bedingungen für die Hochdrucksynthese des Kobaltcarbonyls aus dem Bromid nach den verschiedenen Richtungen hin untersucht worden waren, genügte es, beim Chlorid Stichproben zu machen, die zu zeigen hatten, daß hier dieselben Regelmäßigkeiten herrschten. Es wurde deshalb nur die Umsetzung mit Kupfer und Silber in Kohlenoxydatmosphäre quantitativen Versuchen unterzogen. Für das Kobaltchlorid-Silber-Gemisch gilt dabei die thermochemische Gleichung:

¹⁾ $[\text{Fe}] + 5 (\text{CO}) \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + 57,4 \text{ kcal}$. W. HIEBER u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 264.

$2[\text{CoCl}_2] + 4[\text{Ag}] + 8(\text{CO}) \rightarrow 4[\text{AgCl}] + [\text{Co}(\text{CO})_4]_2 - 32,6 \text{ kcal} + Q_x^1)$,
wobei Q_x wieder die Bildungswärme von Tetracarbonyl bedeutet.

Tabelle 4
Bildung von Kobaltcarbonyl aus Kobaltchlorid
im Gemisch mit Ag- und Cu-Pulver

$\text{CoCl}_2 + \text{Ag} (1:3)$	5,4	$\text{CoBr}_2 + \text{Ag} (1:3)$	28,8
$\text{CoCl}_2 + \text{Cu} (1:4)$	9,6	$\text{CoBr}_2 + \text{Cu} (1:4)$	75,8

Zum Vergleich sind noch einmal die entsprechenden Zahlen für Kobaltbromid angeführt.

Wie zu erwarten war, sinkt entsprechend der bedeutend geringeren Wärmetönung der Reaktionen auch die Menge des umgesetzten Kobalthalogenids; damit ist sichergestellt, daß die für das Bromid gefundenen Regelmäßigkeiten in gleicher Weise für das Chlorid Gültigkeit besitzen.

5. Schluß

An Hand umfangreichen Versuchsmaterials konnte gezeigt werden, daß die Bildung von Kobalttetracarbonyl aus Kobalthalogeniden von der Fähigkeit zur Halogenabspaltung abhängt und in Anwesenheit anderer Metalle wie Cu, Ag, Au, Pt, Zn und Cd um so vollständiger wird, je größer die Bildungswärme der Halogenverbindungen dieser Metalle ist. Die Möglichkeit, außer dem Jodid auch das Bromid und voraussichtlich sogar das Chlorid quantitativ in Carbonyl überzuführen, besteht in der Verwendung von Beimetallen, die zum Umsatz mit Kobalt(II)-Halogeniden infolge Mischkristallbildung befähigt sind, und deren Halogenide genügend hohe Bildungswärmen haben. Sie kann allerdings beim Kobalt unter Umständen nicht voll ausgenutzt werden, da manche Metalle noch weitere Reaktionen mit dem reinen Carbonyl unter Bildung „gemischter Carbonyle“ mit verschiedenen Metallatomen im Molekül eingehen.

Für den besonders leichten Umsatz des Kobaltjodids spielt das bisher unbekannte Carbonyljodid von der Zusammensetzung $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$ zweifellos eine wesentliche Rolle.

Weitere Untersuchungen mit Halogeniden anderer carbonylbildender Metalle sollen die allgemeinere Gültigkeit der hier aufgefundenen Regelmäßigkeiten beweisen und ferner zeigen, welchen

¹⁾ Bildungswärmen:

$[\text{Co}] + (\text{Cl}_2) \rightarrow [\text{CoCl}_2] + 76,48 \text{ kcal (J. THOMSEN, L.-B.)}$,

$[\text{Ag}] + \frac{1}{2}(\text{Cl}_2) \rightarrow [\text{AgCl}] + 30,09 \text{ kcal (W. A. ROTH u. A. BERTRAM, L.-B.)}$.

Einfluß das carbonylbildende Metall selbst auf den Mechanismus der Reaktion und die Abstufung des Umsatzes ausübt. Hierüber wird noch berichtet werden.

Experimenteller Teil

1. Methodik der Hochdruckversuche

Die Durchführung der Hochdruckversuche erfolgt im Prinzip in genau der gleichen Weise, wie es bereits¹⁾ ausführlich beschrieben wurde; d. h. es wird mit Rotierautoklaven aus Stahl gearbeitet, die mit einer Legierung aus Silber und Kupfer ausgekleidet und in allen Einzelheiten so konstruiert sind, daß das Kohlenoxyd niemals mit Eisen in Berührung kommen kann. Das Kohlenoxyd selbst wird mit flüssigem Stickstoff in besonders konstruierten Druckgefäßen auskondensiert und durch Erwärmen auf etwa -40° auf den notwendigen Druck, durchweg 200 Atm, gebracht; auf diese Weise wird zugleich das im technischen CO-Gas enthaltene Eisencarbonyl vollständig zurückgehalten.



Abb. 1

Die wasserfreien Kobalt(II)-Halogenide werden wie üblich dargestellt²⁾, in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd fein zerrieben und im CO_2 -Strom in kleine Ampullen eingefüllt, die dann sofort zugeschmolzen werden. Jede Berührung mit Luft und Feuchtigkeit ist so ausgeschlossen, und die Substanzen gelangen vollkommen sauber zur Reaktion.

Über die beim zweiten Teil der Versuche verwendeten Metalle ist weiter unten Genaueres gesagt. Es sei aber hier schon betont, daß sorgfältig auf gleiche oder sehr ähnliche Korngröße geachtet werden muß, da nur unter dieser Bedingung ein Vergleich der Versuchsergebnisse erlaubt ist.

Das Beschicken des Autoklaven mit den Halogeniden geschieht nun in der Art, daß dieser zunächst mit trockenem Kohlendioxyd durchgespült und dann die Ampulle mit der Substanz in einem zylindrischen Einsatzgefäß (vgl. Abb. 1) eingeführt wird. Der verhältnismäßig lange Fortsatz der Ampulle wird beim Schließen des Autoklaven durch den Thermometerstutzen zertrümmert, und zwar unter völliger Zerstörung des ganzen Kölbchens. Nachdem alles gut verschraubt ist, wird das CO_2 durch scharfes Evakuieren entfernt und Kohlenoxyd aufgepreßt.

¹⁾ XXVIII. Abhandlg.; W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 261.

²⁾ Vgl. z. B. W. HIEBER u. F. MÜHLBAUER, Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930), 98.

Das Erhitzen geschieht wie früher mit Gasheizung; die Temperatur wird mit einem Kontaktthermometer über ein Gasrelais genau eingestellt; sie bleibt auf etwa $\pm 2^\circ$ konstant.

Nach Beendigung eines Versuchs und Abkühlen des Autoklaven wird das Gas durch vorsichtiges Öffnen des Ventils abgeblasen; zweckmäßig wird es abgebrannt und die Entspannung nach der Größe der Flamme reguliert.

2. Aufarbeitung und Bestimmung des Umsatzes

Es erwies sich als äußerst schwierig, das gebildete Kobaltcarbonyl selbst quantitativ zu erfassen, da es sich zu einem beträchtlichen Teil aus der Dampfphase abscheidet und dann an der ganzen Wandung des Reaktionsraumes einschließlich Thermometerstutzens in hauchdünner Schicht verteilt ist. Das Herauslösen mit Petroläther gelingt daher nicht quantitativ. Es wurde nun so vorgegangen, daß nicht das entstandene Kobaltcarbonyl, sondern das nicht umgesetzte Kobalthalogenid analytisch bestimmt wurde. Das Reaktionsprodukt wird unmittelbar mit Wasser behandelt, wobei sich das Kobalthalogenid in wenigen Minuten löst, während das unlösliche, gut kristallisierte Carbonyl erst nach Stunden geringe Veränderungen infolge Hydrolyse zeigt. Die Bestimmung des Kobalts in der filtrierten wäßrigen Lösung erfolgt entweder nach H. FUNK mit Anthranilsäure¹⁾ oder nach G. SPACU mit Pyridin und Ammonrhodanid als $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$ ²⁾.

3. Versuche mit den reinen Kobalthalogeniden

Tabelle 5 (Einzelwerte zu Tab. 1)

Bildung von Kobaltcarbonyl aus reinen Halogeniden bei verschiedenen Temperaturen; Anfangsdruck jeweils 200 Atm, Einwirkungszeit 15 Stunden

1	2	3	4	5	6	7	8
Substanz	Einwaage g	Temp. $t^\circ \text{C}$	Analytische Menge	Co-Anthr. g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Ausbeute an Carbonyl
CoCl_2	0,5484	200°	100/500	0,2726	0,2426	0,2488	2,5 %
CoCl_2	0,6747	250°	100/500	0,3324	0,2958	0,3062	3,37 %
CoCl_2	0,5437	300°	100/500	0,2646	0,2355	0,2467	4,55 %
CoBr_2	0,6141	200°	100/500	0,1778	0,1582	0,1654	4,36 %
CoBr_2	0,8930	250°	100/500	0,2457	0,2187	0,2406	9,10 %
CoJ_2	1,3412	150°	500/500	0,0	0,0	0,2527	100,0 %
CoJ_2	1,4380	200°	500/500	0,0	0,0	0,2710	100,0 %

¹⁾ H. FUNK u. M. DITT, Z. analyt. Chem. **93** (1933), 241.

²⁾ G. SPACU u. DICK, Z. analyt. Chem. **71** (1927), 97.

Erläuterungen zur Tabelle: Die Bezeichnung „analyisierte Menge“ in Spalte 4 ist so zu verstehen, daß die Lösung des nicht umgesetzten Kobalthalogenids in Wasser auf 500 cm³ aufgefüllt und nur ein Teil davon (z. B. 100 cm³, entsprechend 100/500) analysiert wurde. Die Angabe „Co-Anthr.“ in Spalte 5 bezieht sich auf den so bestimmten Anteil; die Angabe „Co nicht umgesetzt“ dagegen wieder auf die Gesamtmenge. Aus den Werten in den Spalten 6 und 7 erhält man durch Umrechnung die Menge des umgesetzten Kobalts, d. h. die Ausbeute an Carbonyl.

4. Kobaltcarbonyljodid

Etwa 2 g CoJ₂ werden 24 Stunden lang der Einwirkung von 250 Atm CO bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Die dabei gebildete Substanz zeigt folgende Eigenschaften: die schwarzbraunen Kristalle beginnen bereits nach wenigen Sekunden unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd zu zerfallen. Die Substanz ist daher überhaupt nicht unzersetzt in Lösung zu bringen. Welches Lösungsmittel auch angewandt wird — ob Petroläther, Alkohol, Azeton, Benzol, Pyridin, Chloroform oder Wasser und verdünnte Säuren —, mit allen tritt sofortiger Zerfall unter stürmischer Gasentwicklung ein. Die analytische Untersuchung gelingt infolgedessen nur, wenn man nach dem Öffnen des Autoklaven das ganze Einsatzgefäß mit der Substanz so schnell wie nur irgend möglich mit einem Aufsatz versieht, der einen Tropftrichter trägt und gleichzeitig die Verbindung zu einem Azotometer herstellt. Das Carbonyljodid wird mit Pyridin zersetzt und das gemessene Gasvolumen zur Einwaage CoJ₂ in Beziehung gebracht (a). Eine Totalanalyse der neuen Substanz ist unter den geschilderten Umständen nicht möglich, man muß sich mit einer Verhältnisanalyse begnügen, aus der aber die Zusammensetzung einwandfrei hervorgeht (b). Bemerkenswert ist der scharfe, an Eisentetracarbonyljodid erinnernde Geruch des Reaktionsproduktes.

a) Bestimmung des CO-Volumens

Einwaage CoJ ₂ g	Atm CO	Zeit Stdn.	Temp. t° C	Aus der Subst. entw. CO-Menge cm ³ (red.)	Mol CO/CoJ ₂
0,2928	100	24	18°	21,61	1,03
0,3515	420	24	18°	25,77	1,024

b) Bestimmung Co:J

Eine geringe Menge Carbonyljodid, hergestellt unter 250 Atm CO bei 20°, wird in Wasser gelöst, wobei das gesamte Kohlenoxyd stürmisch entweicht; dann werden Jod und Kobalt bestimmt.

Gef. 0,1968 g AgJ, 0,2064 g $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2$
 Molverhältnis Co : J = 1 : 1,994

Damit ist die Formel sichergestellt als $\text{CoJ}_2 \cdot \text{CO}$.

5. Versuche über das Verhalten des Kobaltbromids im Gemisch mit verschiedenen Metallen

a) Kupfer: Zur Verwendung gelangte Kupferpulver (reduziert, Kahlbaum), das vorher im Wasserstoffstrom auf 300 bis 400° erhitzt wurde, um etwa vorhandenes Oxyd in Metall überzuführen.

Herstellung der Gemische: Wie bereits oben erwähnt, werden die wasserfreien Halogenide in kleine Ampullen abgefüllt und die Gewichte durch Wägung festgestellt. Die auf Grund dieser Einwaage berechnete Menge Metall wird dann in eine neue Ampulle gefüllt und das Halogenid hinzugegeben; die Umfüllung erfolgt wieder im trockenen CO_2 -Strom. Die zweite Ampulle wird dann zugeschmolzen und der Inhalt durch kräftiges Schütteln innig durchmischt.

Tabelle 6 (Einzelwerte zu Tab. 2 [Kupfer])

Bildung von Kobaltcarbonyl aus CoBr_2 -Cu-Gemischen
 Anfangsdruck 200 Atm CO , Temp. 250°

CoBr_2 g	Cu g	Mol- verhältnis	Ana- lysierte Menge	$\text{Co}(\text{Pyr})_4 \cdot$ $(\text{SCN})_2$ g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Ausbeute an Carbonyl
1,8604	0,2705	1:1/2	20/500	0,1470	0,4411	0,5012	12,0%
1,2899	0,6778	1:2	50/500	0,1115	0,1338	0,3475	61,5%
1,4147	1,2401	1:3	100/500	0,1880	0,1128	0,3811	70,4%
1,2911	1,4931	1:4	100/500	0,1403	0,0842	0,3478	75,8%
0,7947	1,1859	1:5	200/500	0,1456	0,0437	0,2141	79,6%
0,7048	1,2422	1:6	200/500	0,1120	0,0336	0,1899	82,3%

Bezüglich der Angaben in den einzelnen Spalten gilt das gleiche wie für die voranstehende Tab. 5.

Die hier aufgeführten Zahlen geben nur die zuverlässigsten Werte wieder; bei einer großen Anzahl von Parallelversuchen, die selbstverständlich bei diesen und außerdem allen anderen Ansätzen durchgeführt wurden, deren Ergebnisse aber aus Gründen der Raumersparnis nicht wiedergegeben sind, wurden Werte erhalten, die etwas über oder unter denjenigen der Tabelle liegen. Das ist darauf zurückzuführen, daß der Umsatz oft von kleinsten Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit, von der Art, wie die Ampulle zertrümmert wird, und anderen Imponderabilien abhängig ist. Doch soll darauf nicht ausführlicher eingegangen werden.

Bei den Versuchen mit Kupfer fiel schon bald auf, daß sich im Autoklaven nur wenig Carbonyl befand, obwohl die analytischen Ergebnisse ganz andere Mengen erwarten ließen. Es stellte sich nun heraus, daß der Grund dafür in der Bildung von Kobaltcarbonyl-wasserstoff $(\text{CO})_4\text{CoH}$ liegt, der infolge seiner großen Flüchtigkeit mit dem Abgas ausströmt und darin mit wäßriger Tri(o-Phenanthrolin)-Nickelchlorid-Lösung einwandfrei nachgewiesen werden kann; es tritt sofort der orangefarbene Niederschlag von $\text{Ni}(\text{Phthrl})_3[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ auf. Der Wasserstoff für diese Nebenreaktion stammt aus dem reduzierten Kupfer, das bekanntlich in der Lage ist, größere Mengen Wasserstoff in seinem Gitter festzuhalten. Sogar das ursprünglich von der Firma erhaltene Produkt gab bei der Kohlenoxydreaktion Veranlassung zur Bildung von Carbonylwasserstoff.

b) Silber: Zur Verwendung gelangte ein sehr reines Silberpulver von W. C. Heraeus, Hanau a. M., das nicht weiter behandelt wurde.

Tabelle 7 (Einzelwerte zu Tab. 2 [Silber])
Bildung von Kobaltcarbonyl aus CoBr_2 -Ag-Gemischen
Anfangsdruck 200 Atm CO, Temp. 250°

CoBr_2 g	Ag g	Mol- verhältnis	Ana- lysierte Menge	Co-Anthr. g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Ausbeute an Carbonyl
1,1352	1,1455	1:2	100/500	0,2500	0,2225	0,3058	27,25%
1,1107	1,6753	1:3	100/500	0,2394	0,2131	0,2992	28,79%
1,2634	2,5133	1:4	100/500	0,2668	0,2375	0,3404	30,23%

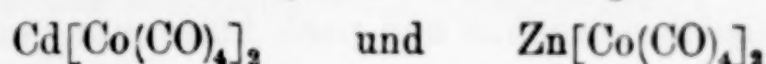
c) Gold und Platin: Zur Verwendung gelangten reines Goldpulver und Platinmohr der Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M.

Tabelle 8 (Einzelwerte zu Tab. 2 [Gold und Platin])
Bildung von Kobaltcarbonyl aus CoBr_2 -Au- und CoBr_2 -Pt-Gemischen
Anfangsdruck 200 Atm CO, Temp. 250°

CoBr_2 g	Au g	Mol- verhältnis	Ana- lysierte Menge	Co-Anthr. g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Ausbeute an Carbonyl
0,9799	1,9155	1:2	100/500	0,2799	0,2491	0,2640	5,64%
0,6404	2,3542	1:4	100/500	0,1811	0,1612	0,1725	6,58%
	Pt			$\text{Co}(\text{Pyr})_4 \cdot$ $(\text{SCN})_2$			
0,5612	0,5555	1:1	50/500	0,1095	0,1314	0,1512	13,08%

d) Cadmium und Zink: Zur Verwendung gelangten Cadmium (puriss. galv. red., Schuchardt, Görlitz) und Zink (rein gepulvert, Kahlbaum). Beide Metalle wurden nicht weiter vorbehandelt.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd unter 200 Atm bei 180° auf Gemische aus CoBr_2 und einem der beiden Metalle läßt sich nach 15 Stunden die Bildung der Verbindungen



in schwach gelb gefärbten Kristallen feststellen. Diese neuen Substanzen besitzen bereits einen merklichen Dampfdruck, wenn auch die Flüchtigkeit wohl geringer als die des $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ ist; sie destillieren daher bei der Reaktion aus dem Glas-Einsatzgefäß heraus und sind nach dem Abkühlen des Autoklaven überall im Reaktionsraum verteilt. Im Einsatzgefäß selbst befindet sich nur noch CdBr_2 oder ZnBr_2 und unumgesetztes Cd oder Zn. Kobalt läßt sich darin nicht mehr nachweisen, ein Beweis dafür, daß die Umsetzung zwischen Bromid und Cd bzw. Zn quantitativ ist.

Diese Angaben über die neuen Derivate des Kobaltcarbonylwasserstoffs mögen hier genügen, da in einem anderen Zusammenhang noch ausführlich darüber berichtet wird.

6. Versuche über das Verhalten der Kobaltbromid-Metall-Gemische in indifferenten Atmosphäre

Bei den folgenden Versuchen wurden die Autoklaven anstatt mit Kohlenoxyd mit Argon unter einem Druck von 200 Atm gefüllt. Technisch ist das gut durchführbar, da Argon sich sehr leicht mit flüssiger Luft kondensieren und durch Auftauen auf den gewünschten Druck bringen läßt. Es wird dabei die gleiche Kondensationsapparatur verwendet, wie sie früher für Kohlenoxyd beschrieben wurde¹⁾.

Tabelle 9 (Einzelwerte zu Tab. 3)

Umsetzung von Kobaltbromid-Metall-Gemischen in Argon-Atmosphäre
200 Atm Argon

CoBr_2 g	Ag g	Mol- ver- hältnis	$t^\circ \text{C}$	Ana- lysierte Menge	Co-Anthr. g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Um- satz
1,0188	1,5000	1:3	250°	100/500	0,2893	0,2575	0,2745	6,19%
	Cu				$\text{Co}(\text{Pyr})_4 \cdot$ $(\text{SCN})_2$			
1,6620	1,9353	1:4	250°	100/500	0,3268	0,3922	0,4478	12,40%
	Cd							
1,0681	0,8182	1:1½	180°	100/500	0,3857	0,2314	0,2878	19,57%
	Zn							
1,0821	0,6503	1:2	180°	100/500	0,3746	0,2248	0,2915	22,89%

¹⁾ XXVIII. Abhandlg.: W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 261.

Die Aufarbeitung kann, da das gebildete Kobaltmetall keine Reaktion mit Wasser eingeht, in der gleichen Weise erfolgen wie bei den Kohlenoxyd-Versuchen. Das nicht umgesetzte CoBr_2 wird wieder mit Wasser herausgelöst und nach Abtrennung etwa mitgelöster anderer Metallsalze bestimmt.

Zur Untersuchung der Umsetzung zwischen festem Silberbromid und Kobaltmetall werden AgBr (dargestellt auf nassem Wege und getrocknet bei 110°) und Kobalt (gewonnen durch Reduktion von Oxalat mit Wasserstoff bei 350°) wie üblich gemischt und unter einem Druck von 200 Atm Argon 15 Stunden lang auf 250° erhitzt. Nach dem Öffnen des Autoklaven wird mit Wasser aufgenommen und das gelöste Halogen mit Silbernitrat gefällt.

AgBr g	Co g	Mol- verh.	AgBr gef. g	Umsatz %
1,8470	0,627	1:1	1,7298	93,66

Bemerkenswert ist ferner, daß bei der Umsetzung von Kobalt-Bromid-Kupfer-Gemischen der im reduzierten Kupfer gelöste Wasserstoff imstande ist, mit dem Halogen des CoBr_2 Bromwasserstoff zu bilden; beim Abblasen des Autoklaven kann Br^- einwandfrei nachgewiesen werden.

Die Bildung von HBr läßt sich vermeiden, wenn man reines Kupferpulver durch Reduktion des Oxyds mit Kohlenoxyd bei etwa 400° herstellt. Die Zahlen für einen Versuch damit in Argon sind weiter unten angegeben. Dies durch CO reduzierte Kupfer auch in den Kreis der anderen Untersuchungen zu ziehen, erwies sich als unzweckmäßig, da die Korngröße erheblich von der des mit Wasserstoff reduzierten Kupfers abweicht. Die Korngröße spielt überhaupt eine große Rolle, und es wurde deshalb, wie bereits oben erwähnt, streng darauf geachtet, daß bei sämtlichen Versuchen Metallpulver mit gleicher oder nur sehr wenig verschiedener Korngröße angewandt wurden. Der durchschnittliche Wert war $2/_{1000}$ mm.

Umsetzung von CoBr_2 mit CO -reduziertem Kupfer in Argon-Atmosphäre
Anfangsdruck 200 Atm

CoBr_2 g	Cu g	Mol- ver- hältnis	$t^\circ \text{C}$	Ana- lysierte Menge	$\text{CoPyr}_4 \cdot$ $(\text{SCN})_2$ g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Um- satz
1,4282	1,6631	1:4	250°	160/500	0,5782	0,3470	0,3848	9,82%

Wie zu erwarten war, ist der Umsatz im Vergleich zu dem Versuch mit Wasserstoff-reduziertem Kupfer (vgl. Tabelle 9) wesentlich geringer, da die energieliefernde Zusatzreaktion der HBr-Bildung fortgefallen ist.

7, Versuche über das Verhalten von Kobaltchlorid-Metall-Gemischen in Kohlenoxyd

Die Versuche wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie beim Kobaltbromid. Zur Verwendung gelangten Silberpulver und H₂-reduziertes Kupfer der gleichen Herkunft wie oben.

Tabelle 10 (Einzelwerte zu Tab. 4)

Bildung von Kobaltcarbonyl
aus Kobaltchlorid im Gemisch mit Ag- und Cu-Pulver
Temp. 250°, Anfangsdruck 200 Atm CO

CoCl ₂ g	Ag g	Mol- ver- hältnis	Ana- lysierte Menge	Co-Anthr. g	Co nicht umgesetzt g	Co ursprgl. vorhanden g	Ausbeute an Carbonyl
0,5330	1,3298	1:3	100/500	0,2570	0,2287	0,2418	5,43 %
	Cu			CoPyr ₄ · (SCN) ₂			
0,4745	0,9178	1:4	100/500	0,3243	0,1946	0,2153	9,62 %

Herrn Professor Dr. W. HIEBER danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Überlassung der Institutsmittel; ebenso sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln, und der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H., Platinschmelze, Hanau a. M., für apparative Verbesserungen der Autoklaven und Unterstützung mit Edelmetallen bestens gedankt.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1939.

XXX. Mitteilung über Metallcarbonyle¹⁾

Von W. HIEBER und Mitarbeitern

Über Rhenium-Kohlenoxyd-Verbindungen

Von HANS SCHULTEN

Die Metalle der Mangangruppe (Mn, Ma, Re) haben im periodischen System sämtlich Elemente als Nachbarn, die reine Kohlenoxyd-Verbindungen bilden. So geben Chrom, Molybdän und Wolfram Hexacarbonyle vom Typ $\text{Me}(\text{CO})_6$, Eisen, Ruthenium und Osmium Pentacarbonyle $\text{Me}(\text{CO})_5$. Nach unseren heutigen Anschauungen über die Gesetzmäßigkeiten des Aufbaus von Metallcarbonylen wären von den Elementen der Mangangruppe dimere Pentacarbonyle $[\text{Me}(\text{CO})_5]_2$ zu erwarten²⁾, ähnlich wie zwischen den monomeren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als Übergangsform das dimere Kobalttetracarbonyl $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ auftritt. Bis in die neueste Zeit gelang es indessen nicht, von einem dieser Elemente Kohlenoxyd-Verbindungen der erwarteten oder auch einer anderen Art zu erhalten.

Es ist verständlich, daß immer wieder versucht wurde, diese auffallende Lücke wenigstens beim Mangan selbst zu schließen. Zwar ist bei dem einen Nachbar, dem Chrom, die Synthese des Carbonyls durch Hochdruck bis heute nicht gelungen; die Darstellung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ist nur nach der Methode von A. JOB und A. CASSAL³⁾ durch Einwirkung GRIGNARD'scher Magnesium-Verbindung auf wasserfreies CrCl_3 in Kohlenoxyd-Atmosphäre möglich. Demgegenüber ist aber die Carbonylbildungstendenz des Eisens schon so stark ausgeprägt, daß eine gewisse Ausstrahlung auf das Mangan immerhin zu erwarten war. Es wurde daher seit langem angestrebt, mit irgendeiner der bekannten Methoden Kohlenoxyd-Verbindungen von Mangan darzustellen.

¹⁾ XXIX. Mitteilung vgl. vorstehende Abhandlung, Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939), 145.

²⁾ W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932), 1090.

³⁾ A. JOB u. A. CASSAL, Compt. rend. 183 (1926), 58, 392; A. JOB u. J. ROUVILLOIS, Compt. rend. 187 (1928), 564; Bull. Soc. Chim. 41 (1927), 1041.

So wurde die Einwirkung von Kohlenoxyd unter normalem und unter hohem Druck bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur auf pyrophores Mangan und Manganverbindungen untersucht; des weiteren wurde die Methode von JOB und CASSAL auf Salze dieses Elementes angewendet, und schließlich noch der Versuch gemacht, Mangansalze in Systemen mit organischen Thioverbindungen Kohlenoxyd absorbieren zu lassen¹⁾. In keinem Falle aber war ein Erfolg zu verzeichnen. Dies Verhalten erinnert an die Sonderstellung, die unter den Übergangselementen gerade das Mn^{2+} -Ion mit seiner halbbesetzten Elektronenschale einnimmt²⁾.

Versuche mit Rhenium und Darstellung der Rhenium-halogeno-pentacarbonyle

In Analogie zum Mangan hätte sich eigentlich das Rhenium ebenfalls dem Kohlenoxyd gegenüber resistent zeigen müssen, und tatsächlich lag bereits eine Beobachtung von C. AGTE³⁾ vor, die dies zu beweisen schien. Er leitete nämlich bei seinen Versuchen Kohlenoxyd über fein verteiltes Rheniummetall bei verschiedenen Temperaturen und prüfte, ob sich in einer tiefgekühlten Vorlage irgendwelche Substanzen ausfrieren ließen. Es gelang jedoch nicht, überhaupt ein Kondensat zu erhalten.

Bei unseren eigenen Versuchen zur Darstellung von Rhenium-Kohlenoxyd-Verbindungen gingen wir auch zuerst von aktivem, fein verteiltem Rhenium aus und behandelten es mit Kohlenoxyd unter hohem Druck bei verschiedenen Temperaturen. Es konnte aber in keinem Fall die Bildung einer carbonylartigen Verbindung beobachtet werden. Dies gelang vielmehr erst, als die Erfahrungen, die bei Molybdän und Wolfram gesammelt worden waren, auf Rhenium angewendet wurden.

Es hatte sich nämlich im Verlaufe einer systematisch aufgebauten Reihe von Hochdruckversuchen gezeigt, daß bei den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni) die Jodide und Sulfide am leichtesten unter Bildung der Carbonyle reagieren, während andererseits die Bromide und Chloride wesentlich schwieriger oder überhaupt nicht zur Reaktion zu

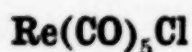
¹⁾ Vgl. W. HIEBER u. Mitarb., Angew. Chem. 49 (1936), 464 und die Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43 (1937), 395 zitierte Literatur.

²⁾ „Manganidenkontraktion“! Vgl. z. B. W. KLEMM, Angew. Chem. 50 (1937), 524, und W. BILTZ, „Raumchemie der festen Stoffe“. Leipzig 1934, S. 137 ff.

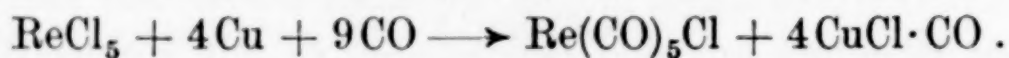
³⁾ C. AGTE u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 196 (1931), 129.

bringen sind¹⁾. Umgekehrt liegt der Fall bei Molybdän und Wolfram: Hier sind es gerade die Chloride und Bromide, die ausgesprochen leicht zu den Hexacarbonylen umgesetzt werden, während die Jodide MoJ_2 und WJ_2 , wahrscheinlich wegen ihrer hochpolymeren Struktur, sowie nach bisherigen Beobachtungen auch die Sulfide überhaupt keine Veränderung erfahren. Beachtung verdient ferner, daß sogar die komplexen Halogenide wie $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ und $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ zur Reaktion mit Kohlenoxyd befähigt sind²⁾.

Vom Rhenium als einem Element, das neben dem Wolfram steht und in seiner Chemie vielfach eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Molybdän aufweist, war ein gleichartiges Verhalten zu erwarten. Wenn überhaupt, dann mußten sich durch Verwendung von reinen oder komplexen Halogeniden Kohlenoxyd-Verbindungen des Rheniums erhalten lassen. Sofort der erste Versuch war von Erfolg begleitet. Unter den üblichen Bedingungen der Carbonyl-Hochdrucksynthese entstand aus Rheniumpentachlorid eine in prächtig glänzenden, farblosen Blättchen kristallisierende Substanz von typischem Carbonylcharakter, der nach der Analyse die Formel



zukommt. Die gleiche Verbindung entsteht aus Rheniumtrichlorid und aus Di-Kalium-hexachloro-rheneat $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$. Um das überschüssige Halogen abzufangen, wird Kupferpulver zugesetzt. Die Reaktion ist demnach zu formulieren:



Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich das Rhenium-chloro-pentacarbonyl durch Extraktion mit Benzol in reiner Form als feinkristallines, etwas graustichiges Pulver gewinnen.

Nach einer ganz analogen Reaktion entsteht aus Rheniumtribromid und aus Di-Kalium-hexabromo-rheneat $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ das Rhenium-bromo-pentacarbonyl $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ in farblosen, 1–2 cm langen Nadeln oder Blättchen von starkem Oberflächenglanz.

Schließlich wird aus Di-Kalium-hexajodo-rheneat $\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$ das Rhenium-jodo-pentacarbonyl $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ in schwach gelb gefärbten Kristallen erhalten, die beim nachträglichen Sublimieren im Kohlenoxydstrom in derbe, stark lichtbrechende Rhomboeder übergehen.

¹⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 261, und voranstehende Abhandlung.

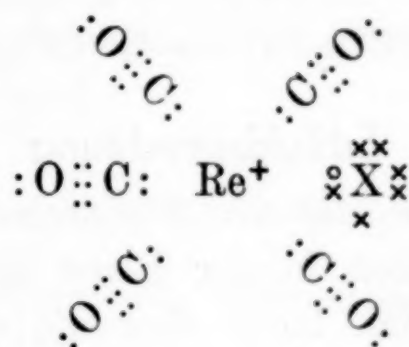
²⁾ Über die Versuche mit Molybdän und Wolfram wird noch in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet werden.

Konstitution und Eigenschaften der Rhenium-halogeno-pentacarbonyle

Über die Eigenschaften dieser neuen Carbonylverbindungen kann bereits folgendes angeführt werden: An der Luft bei Zimmertemperatur sind sie alle unbegrenzt haltbar; sie gleichen darin den Hexacarbonylen der Metalle der Chromgruppe, sind aber noch stabiler als diese. Die außerordentliche Beständigkeit ist auf zwei Gründe zurückzuführen:

a) die Erfüllung der maximalen Koordinationszahl 6 durch die sechs um das Rheniumatom herum angeordneten Moleküle bzw. Atome;

b) die Erreichung einer Edelgasschale mit 86 Elektronen. Die Elektronenverteilung ergibt sich aus dem folgenden Schema (X = Cl, Br, J):



Das Rhenium ist formal einwertig, besitzt also noch 74 Elektronen; eines seiner Valenzelektronen (○) bildet mit dem einsamen Elektron des Halogenatoms (×) ein Elektronenpaar, das zusammen mit den fünf Elektronenpaaren der 5 CO-Moleküle die Gesamtzahl der Elektronen auf 86 erhöht. Es liegt also Radon-Konfiguration vor.

Alle drei Halogenocarbonyle sind vollkommen geruchlos. Die Farbe vertieft sich etwas beim Übergang vom Chloro- zum Jodocarbonyl. Eine stärkere Abstufung ist bei der Flüchtigkeit festzustellen; die Dampfdruckkurven sind zwar noch nicht aufgenommen, doch läßt sich schon rein qualitativ sagen, daß das Chlorocarbonyl das schwerstflüchtige ist und daß die Flüchtigkeit zum Jodocarbonyl hin stark zunimmt. Im Kohlenoxydstrom lassen sich alle drei unzersetzt sublimieren; die Temperatur muß dabei von etwa 90° beim Jodocarbonyl auf etwa 140° beim Chlorocarbonyl gesteigert werden, um eine merkliche Geschwindigkeit des Sublimationsvorgangs zu erreichen.

Beim Erhitzen an der Luft auf höhere Temperatur (400°) tritt Zersetzung unter Entwicklung einer schwarzen Wolke und Abscheidung eines glänzenden Spiegels von metallischem Rhenium ein.

Genau wie die Flüchtigkeit nimmt die Löslichkeit in der Reihe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J} \longrightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br} \longrightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ deutlich ab. Während das Jodocarbonyl in Petroläther auch bei Zimmertemperatur gut löslich ist, löst sich das Chlorocarbonyl nur in siedendem Benzol und scheidet sich beim Abkühlen quantitativ wieder aus. Das Bromocarbonyl nimmt auch hier eine Mittelstellung ein.

Die Rhenium-halogeno-carbonyle sind wie andere reine Carbonylverbindungen typisch hydrophob, in Wasser und anderen anorganischen Mitteln infolge ihres unpolaren Charakters vollständig unlöslich. Von heißer verdünnter Natronlauge unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd und von heißer konzentrierter Salpetersäure werden sie zerstört unter Bildung von Verbindungen des VII-wertigen Rheniums. Die Geschwindigkeit des Aufschlusses nimmt wieder in der Reihenfolge $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J} \longrightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br} \longrightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ab.

Schlußbetrachtung

Unter den oben angeführten Eigenschaften fällt besonders die Abnahme der Flüchtigkeit in der Reihe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J} \longrightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br} \longrightarrow \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ auf. Man hätte eher die umgekehrte Reihenfolge erwartet, daß nämlich das Jodocarbonyl mit seinem schweren Jodatom schwerer flüchtig sei als das Chlorocarbonyl. Diese eigenartige Abstufung findet aber eine Parallele bei den Eisentetracarbonyl-halogeniden $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Auch hier zeigt das Jodid, wenigstens im Vakuum bei höherer Temperatur, eine geringe Flüchtigkeit, während sich das Bromid und Chlorid schon infolge ihrer geringeren Temperaturbeständigkeit überhaupt nicht sublimieren lassen. In beiden Fällen ist diese Erscheinung mit der Polarität der Verbindungen zu erklären; die Jodverbindungen sind infolge der starken Deformierbarkeit des Jodions ausgesprochen unpolar gebaut, während die Chlorverbindungen bereits einen merklichen polaren Charakter besitzen. Messungen des Dipolmoments, die in Vorbereitung sind, werden hier wahrscheinlich zahlenmäßigen Aufschluß geben können.

Die energetischen Verhältnisse bei den Carbonylhalogeniden unterscheiden sich überhaupt oft grundsätzlich von denen anderer komplexer Verbindungen¹⁾. In einem anderen Zusammenhang

¹⁾ Hierüber wurde schon mehrfach eingehend diskutiert. Vgl. z. B. W. HIEBER u. E. LEVY, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 291.

soll demnächst gezeigt werden, daß z. B. die Carbonylhalogenide des Eisens trotz ihres exothermen Charakters in Wirklichkeit instabile Verbindungen darstellen¹⁾. Vielleicht steht die Abstufung der Eigenschaften in der Reihe der Halogenocarbonyle des Rheniums in einer gewissen Beziehung zu dieser Erscheinung. Auf der anderen Seite ist es aber auch verständlich, daß die Rhenium-halogeno-carbonyle infolge der Anwesenheit von nur einem Halogenatom neben fünf Kohlenoxyd-Molekülen weitgehend den Charakter der reinen Metallcarbonyle zeigen; ihre außerordentliche Beständigkeit, ihre Farblosigkeit und ihr Bau (Koordinationszahl 6) sind speziell mit den Hexacarbonylen der Chromgruppe vergleichbar.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es dank der Anwendung von Hochdruckverfahren im Laboratorium und dank der systematischen Vorarbeit, die sich mit den Halogeniden und Sulfiden sämtlicher carbonylbildenden Metalle befaßte, gelungen ist, auch die Lücke in der Mangangruppe wenigstens grundsätzlich zu schließen. Ziel der nächsten Versuche wird es nun sein, ein reines halogenfreies Rheniumcarbonyl darzustellen.

Versuchsteil

1. Darstellung der Ausgangssubstanzen

Die Darstellung von ReCl_5 ²⁾, ReCl_3 ³⁾, $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ ⁴⁾, $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ ⁵⁾ und $\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$ ⁶⁾ geschah nach den bewährten, in der Literatur ausführlich beschriebenen Methoden.

Das Tribromid ReBr_3 entsteht nach H. HAGEN und A. SIEVERTS⁷⁾ sowie nach I. u. W. NODDACK⁸⁾ beim Überleiten eines mit Bromdampf beladenen Stickstoffstromes über Rheniummetall bei 600°. Diese

¹⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen von H. LAGALLY, München. Vgl. auch A. WIRSCHING, Diss. T. H. München 1939.

²⁾ W. GEILMANN, F. WRIGGE u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933), 244.

³⁾ W. GEILMANN, F. WRIGGE u. W. BILTZ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., **1932**, H. 5, S. 579.

⁴⁾ H. SCHMID, Z. anorg. allg. Chem. **212** (1933), 187, und E. ENK, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931), 791.

⁵⁾ W. FEIT, „Die technische Gewinnung von Rhenium und Gallium“, Vortrag im Bezirksverein Berlin des VDCh. am 18. April 1932.

⁶⁾ H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. J. RUDGE, J. chem. Soc. [London] **1931**, 3218.

⁷⁾ H. HAGEN u. A. SIEVERTS, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 111.

⁸⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 177.

Reaktion verläuft aber außerordentlich langsam. Man gelangt schneller zum Ziel, wenn man nicht das käufliche Metall, sondern durch Reduktion von Ammoniumperrhenat hergestelltes aktives Rhenium mit Brom in der oben angegebenen Weise behandelt. Es bildet sich dabei sehr schnell das Tribromid in schwarzen Kristallen.

2. Darstellung der Rhenium-halogeno-carbonyle

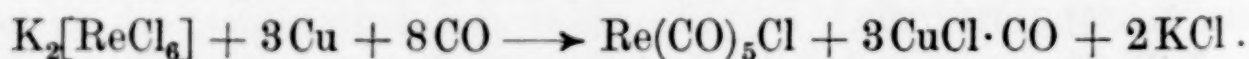
Nachdem die Methodik der Hochdruckversuche erst vor kurzem ausführlich beschrieben wurde¹⁾, erübrigt es sich, hier noch einmal darauf einzugehen. Das frühere Verfahren wurde ohne Änderung auf die Rhenium-Versuche übertragen.

a) Rhenium-chloro-pentacarbonyl

I. 2 g ReCl_5 , die sich von der Darstellung her in einer Ampulle befinden, werden im CO_2 -Strom in ein kleines dünnwandiges Einsatzgläschen, in dem sich bereits 2 g frisch reduziertes Kupferpulver befinden, umgefüllt. Sodann wird abgeschmolzen, der Inhalt gut durchmischt und im Rotierautoklaven nach Zertrümmerung des Gläschens unter einem Anfangsdruck von 200 Atm CO 30 Stunden lang auf 230° erhitzt. Nach Beendigung des Versuchs brennt das Kohlenoxyd mit fahlblauer Flamme ab, im Autoklaven findet sich $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in schön ausgebildeten farblosen Blättchen neben ebenfalls farblosen Kristallen von $\text{CuCl}\cdot\text{CO}$. Wesentlich für quantitativen Umsatz ist die Laufzeit von 30 Stunden; wichtig für die Entstehung ausschließlich des Chloro-pentacarbonyls ist die vorgeschriebene Temperatur, da unterhalb 200° andere kohlenoxydhaltige Verbindungen auftreten, deren Untersuchung noch im Gange ist.

II. 2 g ReCl_3 werden mit 1 g frisch reduziertem Kupferpulver gemischt und im Rotierautoklaven 30 Stunden lang unter denselben Bedingungen erhitzt. Es findet wieder quantitativer Umsatz zu $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ statt.

III. Schließlich kann man auch von $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ (3 g) ausgehen; im Gemisch mit Kupferpulver (1,5 g) findet unter den genannten Bedingungen quantitativer Umsatz statt gemäß der Gleichung:



Bei den Hochdruckversuchen fällt das Chlorocarbonyl in prächtigen farblosen, oft 1—2 cm langen Nadeln und Blättchen an, die offen-

¹⁾ W. HIEBER, H. SCHULTEN u. R. MARIN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939). 261 und voranstehende Abhandlung.

sichtlich aus der Dampfphase kristallisiert sind. Nach der Isolierung aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Benzol erhält man es als mikrokristallines, etwas graustichiges Pulver.

Analyse

Zur Rheniumbestimmung wird die Substanz durch alkalische Oxydationsschmelze nach GEILMANN¹⁾ aufgeschlossen, wobei das gesamte Rhenium in Perrhenat übergeht. Nach dem Auflösen der Schmelze und Ansäuern mit H_2SO_4 wird das ReO_4^- -Ion mit Nitron gefällt²⁾.

Zur Halogenbestimmung wird die Carbonylverbindung im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur zersetzt und der Halogenwasserstoff in verdünnter Natronlauge aufgefangen. Nach dem Ansäuern mit HNO_3 wird mit AgNO_3 gefällt.

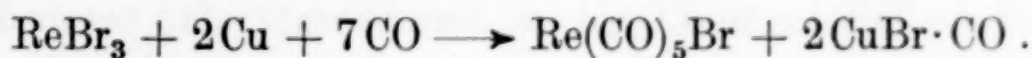
Zur Kohlenoxyd-Bestimmung wird die Substanz in einem Kohlensäurestrom thermisch zersetzt und das freiwerdende Kohlenoxyd in einem Azotometer über 50%iger KOH aufgefangen. Gasanalytisch wird durch Absorption in ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung bestätigt, daß es sich um reines CO handelt.

0,1056 g Subst.: 0,1639 g Nitron-perrhenat. — 0,1760 g Subst.: 0,0709 g AgCl . — 0,1331 g Subst.: 46,8 cm³ CO (22,5°, 718 mm).

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	Ber.	Re 51,50	Cl 9,80	CO 38,70
	Gef.	„ 51,31	„ 9,96	„ 38,35.

b) Rhenium-bromo-pentacarbonyl

I. 2 g ReBr_3 werden mit 1 g Kupferpulver gemischt und wiederum unter einem Anfangsdruck von 200 Atm CO 30 Stunden lang auf 220° erhitzt. Es findet quantitative Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:



Aus dem Reaktionsprodukt kann das Bromocarbonyl durch Extraktion mit Benzol isoliert werden. Da hierbei jedoch meist eine geringe Zersetzung, kenntlich an der Gelbfärbung der Substanz, eintritt, ist Extraktion mit Petroläther vorzuziehen. Die Dauer der Extraktion wird dadurch zwar für den oben angegebenen Ansatz auf 5 Stunden heraufgesetzt, doch ist das auskristallisierende Bromocarbonyl außerordentlich rein und fast farblos.

¹⁾ W. GEILMANN u. G. LANGE, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937), 289.

²⁾ W. GEILMANN u. A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **193** (1930), 311.

II. Die Verbindung entsteht ferner auch aus $K_2[ReBr_6]$ (3 g) im Gemisch mit Kupferpulver (1 g) wie bei dem entsprechenden Chlorid; Ausbeute quantitativ.

Analyse

Zur Rheniumbestimmung wird die Substanz in wäßriger Lösung mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen. Vor der Fällung mit Nitron müssen die Br^- -Ionen durch Zusatz von etwas Chlorwasser zum freien Halogen oxydiert und dies durch Kochen aus der neutralen Lösung ausgetrieben werden. Das Auskochen hat mit größter Vorsicht zu geschehen, da das Rhenium aus saurer Lösung als Re_2O_7 flüchtiggehen kann.

Die Brombestimmung wird wie die des Chlors vorgenommen.

0,1227 g Subst.: 0,1704 g Nitron-perrhenat. — 0,1727 g Subst.: 0,0796 g AgBr.

$Re(CO)_5Br$	Ber.	Re 45,86	Br 19,67
	Gef.	„ 45,91	„ 19,61.

c) Rhenium-jodo-pentacarbonyl

4 g $K_2[ReJ_6]$ werden mit 1 g Kupferpulver gemischt und wie bei den vorhergehenden Versuchen unter einem Anfangsdruck von 200 Atm CO 30 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das nach Beendigung des Versuchs abgeblasene Kohlenoxyd zeigt die typische leuchtende Carbonylflamme, und beim Durchleiten durch ein erhitztes Glasrohr scheiden sich glänzende Spiegel von Rheniummetall ab. Auch hierin liegt ein Beweis für die stärkere Flüchtigkeit des Jodocarbonyls. Die Umsetzung:



verläuft quantitativ. Nach dem Öffnen des Autoklaven beobachtet man, daß ein Teil des $Re(CO)_5J$ aus dem Einsatzgefäß herausdestilliert ist und sich als schwachgelbe, zusammenhängende Kristallkruste am Boden des Reaktionsraumes befindet. Zum Unterschied von den beiden anderen Halogenocarbonylen wird also beim Jodocarbonyl unter den genannten Reaktionsbedingungen bereits die Schmelztemperatur überschritten, so daß Kristallisation aus dem Schmelzfluß eintritt. Infolgedessen ist auch das Reaktionsprodukt im Einsatzgefäß, das den größeren Teil des Carbonyls, außerdem CuJ, KJ und unumgesetztes Kupfer enthält, zu einer harten Masse zusammengeintert; es wird fein zerrieben und mit Petroläther extrahiert, wobei man das $Re(CO)_5J$ als feinkristallines, etwas gelb gefärbtes Pulver

erhält. Extraktion mit Benzol ist beim Jodocarbonyl nicht möglich, da hierbei bereits merkliche Zersetzung eintritt.

Analyse

Die Rhenium- und die Jodbestimmung werden ebenso wie beim Bromocarbonyl vorgenommen. Nur müssen vor der Fällung des Perrhenats die störenden J^- -Ionen durch Zusatz von KJO_3 zu Jod oxydiert werden, das dann durch Kochen aus der Lösung ausgetrieben wird.

0,1285 g Subst.: 0,1590 g Nitron-perrhenat. — 0,0724, 0,1241 g Subst.: 0,0375, 0,0646 g AgJ.

$Re(CO)_5J$	Ber.	Re 41,11	J 28,00
	Gef.	„ 40,91	„ 28,00, 28,14.

Herrn Prof. Dr. W. HIEBER bin ich für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, mit dem er meine Arbeit unterstützte, sowie für die Überlassung der Institutsmittel zu größtem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1939.

Das System $\text{CoCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$

Von A. BENRATH und E. NEUMANN

Mit 5 Abbildungen im Text

Mit der Bearbeitung des Systems $\text{CoCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ kommt eine Versuchsreihe zum Abschluß, die in der Absicht durchgeführt wurde, die Ursache der Blaufärbung von Kobaltchloridlösungen durch Zugabe von Alkalichloriden zu ermitteln. Wir gingen dabei von folgender Annahme aus. Da die bei höherer Temperatur auftretende blaue Farbe der Kobaltchloridlösungen durch Alkalichloride verstärkt wird, so gibt es wahrscheinlich eine blaue Doppelverbindung der beiden Chloride. Ist dies der Fall, dann muß man bei sorgsamer Untersuchung der Systeme diese blaue Komplexverbindung in fester Form erhalten können. Diese Vermutung aber hat sich nicht bewahrheitet, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

In allen Systemen treten die drei Hydrate des Kobaltchlorids auf, nämlich $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rosa, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, rot, und $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, violett. Natriumchlorid, das die Kobaltlösung stark blau färbt, liefert keine feste Komplexverbindung²⁾. Die übrigen Alkalichloride aber geben folgende feste Doppelsalze:

$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁾;
 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾;
 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{RbCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾;
 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CsCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ ⁵⁾;
 $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾;
 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁾.

Alle diese Doppelsalze, mit Ausnahme der blauen wasserfreien Cäsiumsalze, sind violett gefärbt.

¹⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 142.

²⁾ A. BENRATH u. E. NEUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 80.

³⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 87.

⁴⁾ A. BENRATH u. G. RITTER, J. prakt. Chem. **154** (1939), 2.

⁵⁾ H. W. FOOTE, Amer. J. Sci. **13** (1927), 158; A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 396.

⁶⁾ A. BENRATH u. B. SCHIFFERS, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 67.

⁷⁾ Siehe diese Abhandlung weiter unten.

Es fragt sich nun, wie man diese Salze im Einklang mit den Forschungen von H. DIRKING¹⁾, J. GRÓH²⁾ und A. HANTZSCH³⁾ formulieren soll.

DIRKING hat nachgewiesen, daß sich immer dann die blaue Farbe in der Lösung zeigt, wenn sich das Anion $[\text{CoX}_4]''$, in unserem Falle also $[\text{CoCl}_4]''$ oder $[\text{CoBr}_4]''$, bildet. Damit wäre die Formel des blauen Cäsiumsalzes $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CsCl}$ als $[\text{CoCl}_4]\text{Cs}_2$ gegeben. Da wahrscheinlich eine stärkere Anhäufung von Chloratomen um das Zentralatom die blaue Farbe noch vertieft, so steht auch der Formulierung des anderen blauen Cäsiumsalzes als $[\text{CoCl}_5]\text{Cs}_3$ nichts im Wege. Das violette Cäsiumsalz aber ist wasserhaltig. Da es sehr unwahrscheinlich erscheint, daß das Cäsiumion hydratisiert ist, so muß man in der Formel die beiden Wassermolekeln in dem Anion unterbringen und dem Salz die Formel $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cs}$ geben. Durch die Gegenüberstellung der beiden Formeln $[\text{CoCl}_5]\text{Cs}_3$ und $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cs}$ bringt man zum Ausdruck, daß nur die wasserfreien komplexen Anionen blau, die wasserhaltigen dagegen violett sind.

Damit haben wir auch die Möglichkeit, die anderen violetten Salze zu formulieren als $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K}$, $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NH}_4$, $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Rb}$, $[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NH}_4)_2$, $[\text{CoBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NH}_4)_2$.

Ob man in den Lithiumdoppelsalzen ein hydratisiertes Anion oder Kation annehmen soll, hängt weitgehend von der Entstehungstemperatur des Salzes ab. Man wird nämlich mit einer gewissen Berechtigung annehmen dürfen, daß zwischen der Entwässerungstemperatur des Lithiumions im Chlorid und in den komplexen Chloriden eine Beziehung besteht. Nun scheidet sich das Kobaltchlorid bei allen Temperaturen zwischen 0 und 100° als Hydrat aus, während das Lithiumchlorid bei 100° wasserfrei und erst bei tieferen Temperaturen hydratisiert auftritt. Man ist also berechtigt, die bei hohen Temperaturen entstehende Verbindung $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit wasserfreiem Lithiumion als $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Li}$ zu formulieren. In dem bei mittleren Temperaturen auftretenden Komplexsalz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird man sowohl das Anion als auch das Kation hydratisiert annehmen und die Formel $[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ wählen. Ganz aus der Reihe heraus fällt das bei tiefen Temperaturen entstehende Lithiumsalz $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Da dieses Salz in der Durchsicht rot ist, so kann man annehmen, daß sein Anion wasserhaltig ist. Will man aber die

¹⁾ H. DIRKING, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937), 321.

²⁾ J. GRÓH, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925), 305; **162** (1927), 321.

³⁾ A. HANTZSCH, Z. anorg. allg. Chem. **159** (1927), 273.

Koordinationszahl des Kobalts nicht höher nehmen als 6, so muß man die sechs Chloratome des Anions hydratisiert annehmen und dem Komplexsalz die Formel $[\text{Co}(\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})_6](\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{O})_4$ geben. Solche hydratisierte Chlorliganden kommen in der Komplexchemie der Kobaltverbindungen häufig vor, so daß diese Formulierung viele Analoga besitzt.

Die angeführten violetten Salze fallen alle aus blauen, und die blauen Cäsiumsalze aus violetten Lösungen aus. Man sieht also, daß sich in allen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen den violetten wasserhaltigen und den blauen wasserfreien Anionen einstellt, was ja auch von HANTZSCH und von DIRKING bewiesen worden ist. Welches Salz nun aus der gemischten Lösung auskristallisiert, hängt von physikalischen und kristallographischen Faktoren ab, unter denen die Löslichkeit wohl der wichtigste ist. Die Vermutung, die wir zunächst aufstellten, daß sich aus den gesättigten blauen Lösungen die blauen Salze ausscheiden würden, welche der Lösung die Farbe geben, hat sich nicht bewahrheitet. Mit Ausnahme der beiden blauen Cäsiumsalze sind diese blauen Komplexe im festen Zustande nicht stabil. Die Untersuchung der stabilen Doppelsalze hat also das Problem der Farbänderung nicht lösen können.

Ob die jetzt bekannten Komplexsalze des Cäsiums und des Rubidiums die einzigen sind, die aus den gemischten Lösungen stabil ausfallen, läßt sich noch nicht mit Gewißheit sagen, da die Systeme, welche neben Wasser Kobaltchlorid und die Chloride dieser Metalle enthalten, bisher nur bei 25° untersucht worden sind. Von den anderen Systemen aber liegen die Polythermen von 0 bis 100° vor. Die Polytherme des Systems $\text{CoCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ soll im folgenden konstruiert werden.

Die beiden Salze wurden in wechselnden Mischungsverhältnissen mit so viel Wasser versetzt, daß eine zur Analyse ausreichende Menge Bodenkörper blieb, und das Ganze drei bis vier Wochen lang im Thermostaten gerührt, wobei von Zeit zu Zeit der Bodenkörper zerkleinert wurde. Die gesättigten Lösungen und die dazugehörigen feuchten Bodenkörper wurden dann analysiert. Das Kobalt wurde elektroanalytisch aus ammoniakalischer Lösung ausgefällt, das Chlor als Silberchlorid gewichtsanalytisch bestimmt. Diese beiden Analysemethoden sind nicht ganz genau miteinander in Einklang zu bringen, so daß in den Gebieten, in denen die Gemische sehr wenig oder sehr viel Ammoniumchlorid enthalten, die Restlinien etwas verschoben erscheinen. Trotzdem wurde die elektroanalytische Bestimmung des

Kobalts beibehalten, weil sie bequem und rasch zum Ziel führt und dieser Vorteil die Nachteile einer kleinen Ungenauigkeit bei weitem überwiegt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 niedergelegt. t° bedeutet die Versuchstemperatur, CoCl_2 den Gehalt der Lösung und des dazugehörigen Bodenkörpers an Kobaltchlorid in Gewichtsprozent, NH_4Cl dieselben Angaben für Ammoniumchlorid, x bedeutet den Molenbruch der Doppelmoleküle Chlorammonium in dem wasserfreien Gemisch der beiden Salze, m die Anzahl von Molen Wasser, die auf ein Mol des wasserfreien Salzgemisches entfallen, wobei das Chlorammonium als Doppelmolekül gerechnet wird. M 1 und M 2 bezeichnen die Mischkristalle der Komplexverbindungen $\text{CoCl}_2\cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2\cdot \text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit ihren Komponenten. Das Sechs-, Vier- und Zweihydrat des Kobaltchlorids werden mit Co 6, Co 4 und Co 2 bezeichnet.

Tabelle 1
Das System $\text{CoCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$

Lösung					Bodenkörper				
t°	CoCl_2	NH_4Cl	x	m	CoCl_2	NH_4Cl	x	m	Feste Phasen
0	30,6	1,49	5,56	15,14	52,0	0,31	0,75	6,56	Co 6
	29,4	4,37	15,33	13,58	53,2	0,34	0,70	6,09	"
	28,0	7,42	24,3	12,56	52,0	2,02	4,51	6,09	"
	27,8	7,35	24,3	12,73	39,3	23,5	41,6	3,86	Co 6, NH_4Cl
	27,9	7,27	24,0	13,11	6,57	81,4	93,7	0,81	"
	22,5	8,71	32,0	15,05	3,37	85,5	96,8	0,75	NH_4Cl
	13,43	13,89	55,7	17,32	1,45	90,8	98,8	0,50	"
	6,01	18,43	79,0	19,25	0,86	90,7	99,7	0,28	"
	1,75	21,7	94,2	19,65	0,71	91,0	99,4	0,54	"
	1,06	22,0	96,3	19,80	0,38	88,3	99,7	0,76	"
18	32,5	8,23	23,5	10,07	23,6	26,6	49,0	4,32	Co 6, NH_4Cl
25	36,2	0,10	0,32	12,66	54,7	Spur	0,0	5,95	Co 6
	35,4	2,25	7,17	11,79	55,03	"	0,0	5,89	"
	34,5	8,52	23,0	9,15	54,8	"	0,0	5,95	"
	32,1	9,97	27,4	9,46	40,8	36,0	52,7	1,98	NH_4Cl
	26,8	11,9	32,9	10,09	2,61	94,1	97,8	0,20	"
	25,1	12,64	38,0	11,11	2,53	92,8	97,8	0,29	"
	11,88	20,0	67,1	13,53	1,14	94,2	99,0	0,29	"
	7,03	23,1	80,0	14,36	0,71	94,5	99,4	0,30	"
	1,56	27,1	95,5	14,92	0,17	97,7	99,9	0,13	"
35	40,2	4,35	11,65	9,37					Co 6
	38,4	6,08	13,25	9,26	52,2	0,44	0,84	6,48	"
	35,7	7,77	20,9	9,05	41,3	24,7	42,1	3,45	M 1
	26,7	14,16	39,2	9,73	13,12	59,4	84,6	2,33	NH_4Cl
	21,8	16,51	48,0	10,62	8,83	67,8	90,3	1,85	"
38	40,3	2,56	7,17	9,50	51,1	0,45	1,58	6,78	Co 6
	40,4	4,04	10,80	8,85	52,5	0,23	0,52	6,47	"
	40,2	5,43	14,07	8,38	44,3	17,94	33,0	4,13	Co 6, Mi
	39,7	5,89	15,55	8,39	51,5	2,89	6,52	6,25	"

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lösung					Bodenkörper				
t_0	CoCl ₂	NH ₄ Cl	x	m	CoCl ₂	NH ₄ Cl	x	m	Feste Phasen
38	38,8	6,00	15,78	8,65	43,2	19,51	35,5	4,04	M 1
	35,5	8,41	22,4	8,86	40,8	21,9	39,5	4,00	"
	34,7	8,98	23,9	8,90	39,7	18,7	36,4	5,29	"
	31,2	11,60	31,2	9,13	38,8	21,7	40,1	4,50	"
	31,4	12,10	31,7	8,85	39,0	20,7	39,2	4,56	"
	28,1	13,76	37,3	9,34	28,4	34,5	59,7	3,81	NH ₄ Cl
	27,1	14,47	39,5	9,46	11,20	63,8	87,3	2,02	"
	8,7	24,4	77,4	12,62	3,41	64,6	95,8	2,92	"
40	40,5	4,20	11,19	8,78	53,3	0,27	0,61	6,26	Co 6
	38,9	6,51	16,90	8,40	42,6	17,74	33,6	4,47	Co 6, M 1
	34,0	9,62	25,6	8,90	37,5	22,7	42,4	4,34	M 1
	30,1	13,77	35,7	8,66	12,28	64,1	86,5	1,90	M 1, NH ₄ Cl
	30,1	13,89	35,9	8,62	27,5	48,6	68,2	2,00	"
	21,6	17,30	49,2	10,35	7,43	69,5	91,9	1,81	NH ₄ Cl
	15,80	21,1	61,8	11,01	5,81	65,4	93,1	2,44	"
	12,20	22,9	69,5	11,70	5,60	63,9	93,3	2,73	"
	8,92	24,8	77,2	12,31	3,65	70,2	95,9	2,12	"
	7,11	26,2	81,8	12,38					"
	2,55	28,9	93,3	13,18	1,16	68,8	98,6	2,57	"
45	43,9	2,70	6,94	8,15					Co 6
	43,9	2,97	7,61	8,06					"
	43,2	5,47	13,30	7,42					"
	43,9	5,04	11,95	7,36	55,2	7,87	14,79	4,11	Co 6, M 2
	43,6	5,47	13,23	7,32	54,3	15,43	25,7	2,99	"
50	47,1	0,65	1,65	7,87	61,9	Spur	0,1	4,44	Co 4
	47,0	1,15	2,93	7,70	61,7	"	0,1	4,47	"
	46,6	2,74	6,65	7,31	62,8	"	0,2	4,27	"
	46,6	2,52	6,15	7,38	62,5	0,05	0,09	4,31	"
	46,6	2,66	6,39	7,34	61,7	0,19	0,37	4,44	"
	46,8	2,78	6,73	7,25	63,2	0,19	0,35	4,16	"
	45,8	3,34	8,12	7,34	60,0	3,3	6,26	4,14	Co 4, M 2
	46,8	3,85	9,43	6,99	55,1	10,47	18,71	3,65	M 2
	44,5	4,56	11,08	7,34	63,2	19,22	26,7	1,45	"
	44,5	4,72	11,40	7,29	52,7	11,04	20,3	3,95	"
	43,8	4,87	11,90	7,45	52,7	13,56	23,8	3,52	"
	42,1	6,58	15,94	7,39	49,8	16,66	28,9	3,45	"
	41,4	6,92	16,86	7,48	60,1	27,9	36,0	0,92	"
	41,2	7,74	18,57	7,27	47,7	15,89	28,8	3,92	"
	41,7	7,22	17,38	7,30	51,0	23,4	35,8	2,33	"
	38,1	8,56	21,4	7,84	43,7	21,8	37,7	3,55	M 1
	34,5	10,91	27,8	8,25	43,4	23,4	39,6	3,34	"
	34,3	11,48	28,9	8,12	46,6	32,4	45,8	1,77	"
	33,5	11,90	29,5	8,22	41,7	26,3	43,4	3,14	"
	31,9	13,16	33,4	8,28	43,6	30,1	45,6	2,38	"
	28,5	16,33	41,1	8,24	28,9	47,8	66,7	1,93	M 1, NH ₄ Cl
	28,2	16,63	41,7	8,20	25,4	47,4	69,4	2,37	"
	27,5	17,32	43,3	8,19	23,4	53,8	63,3	1,79	NH ₄ Cl
	25,3	17,10	45,1	8,63	11,51	63,4	87,0	2,04	"
	25,5	18,20	46,5	8,54	13,92	62,8	84,5	1,86	"
	19,95	21,4	56,5	9,22	9,06	66,4	89,9	1,98	"
	18,31	21,8	59,0	9,67	6,43	73,5	93,2	1,51	"
	10,14	25,2	71,3	10,88	4,48	72,6	95,1	1,49	"

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lösung					Bodenkörper				
t°	CoCl_2	NH_4Cl	x	m	CoCl_2	NH_4Cl	x	m	Feste Phasen
50	7,71	28,1	81,6	11,0	3,42	69,2	96,1	2,25	NH_4Cl
	5,81	29,4	86,1	11,28	2,05	70,8	97,7	2,23	"
	3,54	30,7	91,4	11,61	2,23	65,7	97,3	2,82	"
	2,20	31,5	94,9	11,86	0,72	80,5	99,3	1,38	"
	0,66	32,7	98,3	11,91	0,29	77,9	99,7	1,65	"
51	47,6	0,24	0,61	7,85	62,3	Spur	0,1	4,38	Co 6
	46,2	0,53	1,39	8,22	60,2	0,42	0,84	4,67	"
	46,5	2,40	5,90	7,47	59,8	0,98	1,95	4,64	"
	46,3	3,32	8,02	7,23	60,6	0,91	1,78	4,50	"
	46,2	3,61	8,71	7,17	54,7	10,06	18,30	2,80	Co 6, M 2
	46,1	3,70	8,90	7,15	52,8	10,22	19,1	4,10	"
	29,9	16,30	39,8	7,84	33,9	43,5	60,8	1,88	$\text{M 1, NH}_4\text{Cl}$
	28,4	17,10	42,3	8,01	24,4	47,8	70,9	2,44	"
	27,3	18,10	44,7	8,01	58,5	14,21	83,2	2,32	NH_4Cl
	22,6	20,5	52,3	8,65	9,85	65,2	88,9	1,99	"
	16,0	23,6	64,3	9,77	7,13	66,2	91,8	2,20	"
55	48,2	1,43	3,49	7,30	59,5	0,46	0,92	4,80	Co 4
	47,6	2,48	6,00	7,15	58,8	0,98	1,99	5,06	"
	47,8	2,31	5,56	7,11	63,0	3,16	5,76	3,66	Co 4, M 2
	47,9	2,48	5,95	7,05	57,8	6,62	12,20	3,90	"
60	48,9	0,89	2,18	7,24	71,17	0,27	0,50	2,92	Co 2
	48,6	2,31	5,45	6,88	72,7	0,77	1,30	2,59	"
	48,6	2,55	5,99	6,81	68,6	3,47	5,80	2,78	Co 2, M 2
	48,7	2,13	5,04	6,90	68,2	7,66	11,90	2,24	"
75	50,4	0,14	0,74	7,05	69,6	0,11	0,20	3,15	Co 2
	50,2	1,20	2,81	6,79	78,1	Spur	0,0	2,01	"
	49,5	2,76	6,35	6,51	73,2	0,56	0,90	2,64	"
	48,7	4,98	11,03	6,09	64,3	12,74	19,40	2,07	M 2
	47,3	5,95	13,26	6,19	63,6	18,03	25,6	1,55	"
	45,1	8,74	19,05	5,97	59,4	20,2	29,2	1,76	"
	44,5	10,01	21,5	5,80	59,4	22,0	31,1	1,56	"
	42,6	11,71	25,0	5,80	55,1	23,3	33,9	1,87	"
	41,5	13,43	28,2	5,62	53,3	25,1	36,4	1,87	"
	39,7	15,11	31,6	5,61	48,4	28,0	41,3	2,02	"
	37,4	15,8	33,9	5,96	46,6	31,0	44,7	1,92	M 1
	35,0	18,02	38,5	5,96	46,2	32,8	46,3	1,77	"
	33,0	20,7	43,3	5,75	44,2	32,8	47,4	1,97	"
	32,4	21,1	44,2	5,79	45,7	74,9	48,1	1,59	"
	32,3	21,3	44,4	5,74	42,6	84,0	49,3	2,01	"
	28,9	24,7	50,8	5,67	28,5	56,3	70,6	1,13	$\text{M 1, NH}_4\text{Cl}$
	24,4	27,2	57,5	6,08	5,90	86,8	94,7	0,47	NH_4Cl
	14,11	31,2	72,7	7,57	2,97	90,6	97,4	0,41	"
	12,85	30,5	74,2	8,20	2,93	86,2	97,3	0,69	"
	3,82	35,6	91,9	9,28	1,14	88,6	99,0	0,68	"
	0,96	37,6	97,9	9,52	0,23	94,3	99,8	0,35	"
100	51,1	3,05	6,77	6,03	70,5	1,10	1,80	3,06	Co 2
	51,1	3,63	7,94	5,88	60,4	2,60	5,00	4,39	"
	50,4	3,77	8,31	6,01	63,2	2,17	4,00	3,93	"
	50,5	5,79	12,21	5,48	69,0	2,64	4,42	2,82	Co 2, M 2
	49,2	8,55	17,46	5,12	62,4	8,53	14,2	2,87	M 2
	48,9	9,44	19,22	5,04	61,3	9,85	16,29	2,85	"

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lösung					Bodenkörper				
t°	CoCl ₂	NH ₄ Cl	x	m	CoCl ₂	NH ₄ Cl	x	m	Feste Phasen
100	46,6	14,11	26,9	4,44	56,5	17,48	27,3	2,41	M 2
	44,8	14,21	27,8	4,76	55,1	18,40	28,8	2,47	„
	46,6	16,01	29,4	4,08	55,2	19,3	29,8	2,34	„
	45,4	17,20	31,5	4,06	54,3	20,8	31,8	2,26	„
	44,3	18,84	34,0	3,95	51,9	21,0	33,0	2,52	„
	42,0	20,0	36,7	4,12	48,0	21,9	35,7	2,91	„
	43,2	22,3	38,5	3,51	51,1	25,2	37,4	2,09	„
	42,7	23,2	39,7	3,43	50,0	25,9	38,6	2,17	„
	41,0	24,5	42,1	3,50	45,8	30,4	44,6	2,07	M 1
	40,1	26,2	44,2	3,38	46,3	37,4	49,5	1,28	„
	34,9	29,8	50,9	3,60	42,7	45,7	56,5	0,85	„
	30,9	33,2	56,6	3,64	40,3	46,9	58,6	0,95	„
	29,5	34,1	58,4	3,71	23,6	64,5	76,9	0,85	M 1, NH ₄ Cl
	22,4	35,0	65,4	4,73	16,49	58,5	81,1	2,07	NH ₄ Cl
	14,65	37,6	75,7	5,70	7,59	68,7	91,6	1,92	„
	5,33	40,4	90,2	7,20	2,70	70,7	96,9	2,16	„

Abb. 1, a) bis d) gibt die Isothermen des Systems bei 25, 38, 50 und 75°; Abb. 2 die Polytherme des Systems in der x - m - t -Darstellung; Abb. 3 die x - t -Projektion; Abb. 4 die x - m -Projektion; Abb. 5 die m - t -Projektion der Polytherme. Die Grenze zwischen den Feldern M 1 und M 2 konnte nur geschätzt, nicht scharf gezogen werden, weil die Zweisalzpunkte in den Isothermen nicht klar zum Ausdruck kommen.

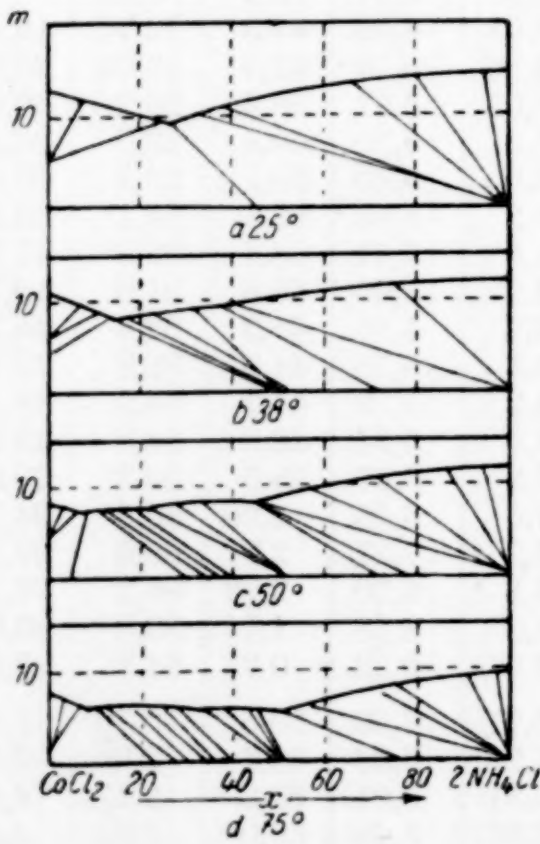
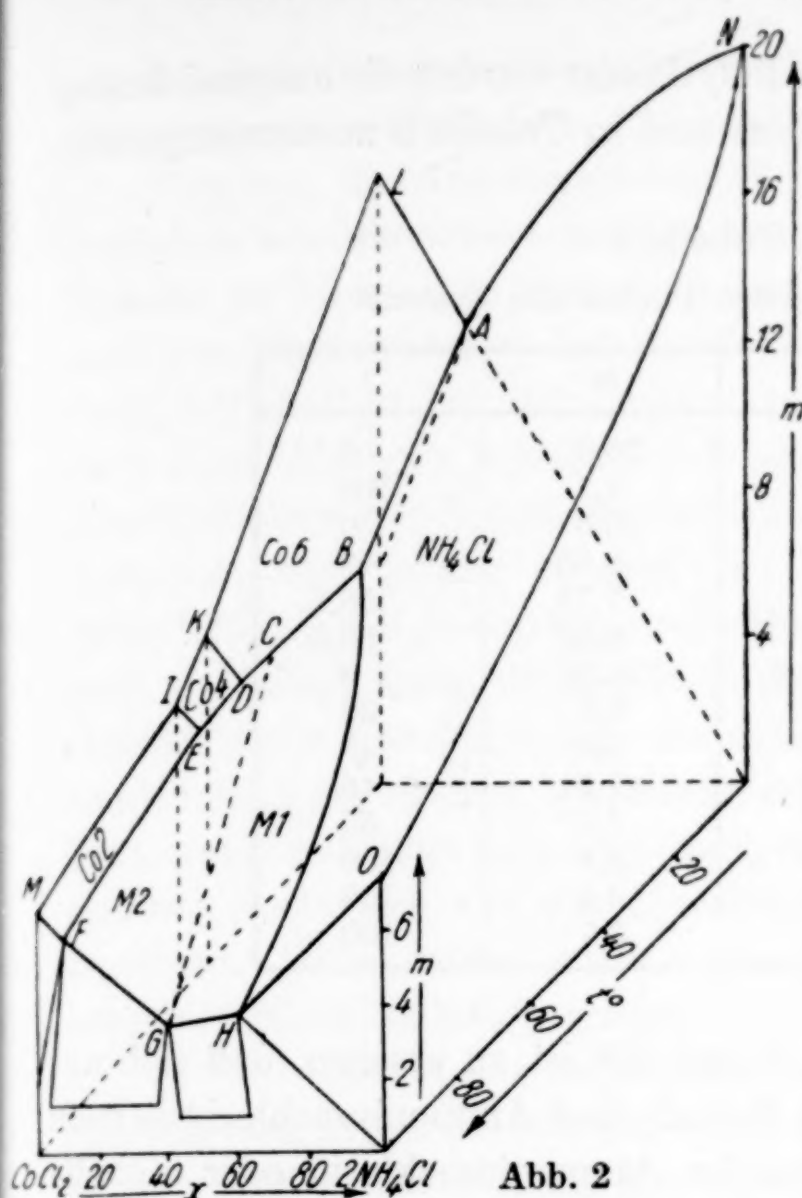
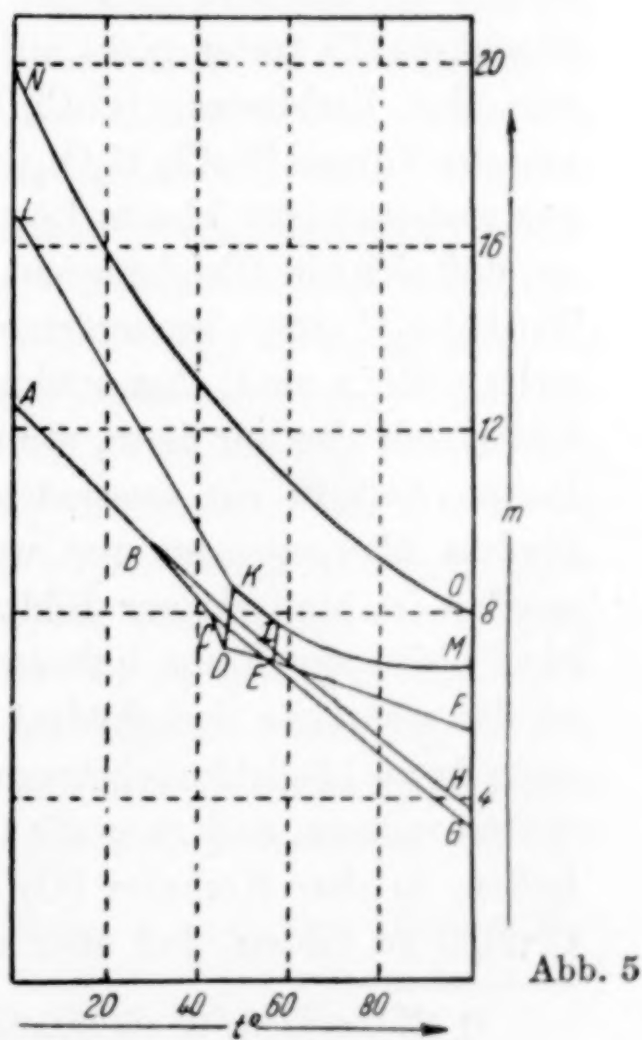
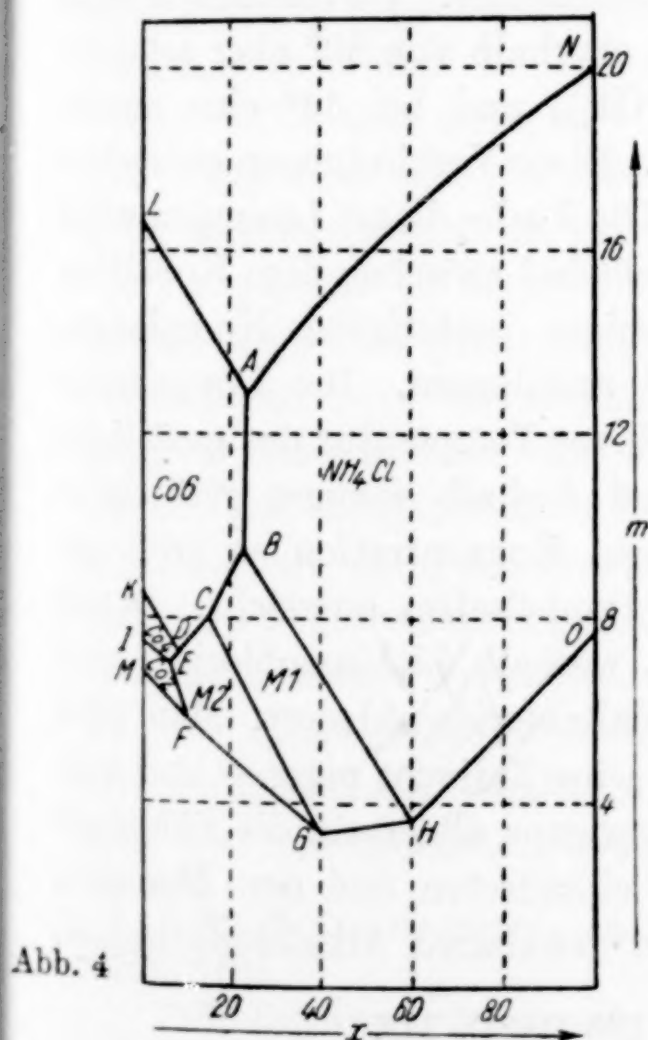
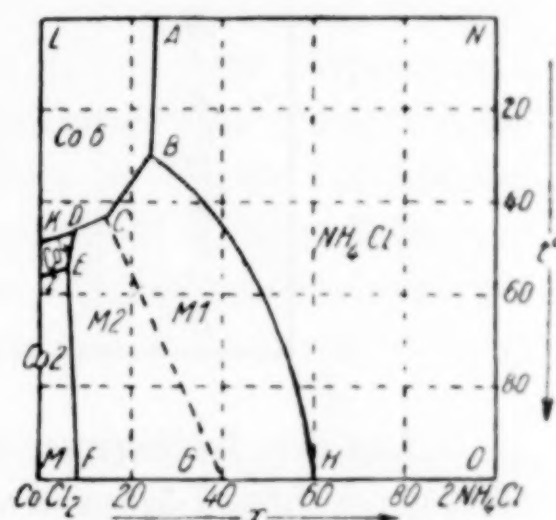


Abb. 1
Einzelne Isothermen des Systems



Unterschriften:

Zu Abb. 2: Die Polytherme des Systems, $x\text{-}m\text{-}t$ -Darst.Zu Abb. 3: $x\text{-}t$ -Projektion der PolythermeZu Abb. 4: $x\text{-}m$ -Projektion der PolythermeZu Abb. 5: $m\text{-}t$ -Projektion der Polytherme

Aus den Projektionen der Polytherme wurden die ausgezeichneten Punkte des Systems extrapoliert und in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Die ausgezeichneten Punkte des Systems

Punkt	x	m	t
<i>N</i>	100	20,0	0
<i>O</i>	100	7,7	100
<i>L</i>	0	16,6	0
<i>K</i>	0	8,55	48
<i>I</i>	0	7,75	56,5
<i>M</i>	0	6,83	99,5
<i>A</i>	24,2	12,92	0
<i>B</i>	23	9,5	30
<i>C</i>	15	8,0	43
<i>D</i>	8	7,2	46
<i>E</i>	6	7,0	55
<i>F</i>	9	5,8	100
<i>G</i>	40	3,4	100
<i>H</i>	60	3,7	100

Aus den Isothermen bei 0 und 25° ist zu ersehen, daß sich aus den gemischten Lösungen von Kobalt- und Ammoniumchlorid je nach dem Mischungsverhältnis entweder Ammoniumchlorid oder Kobaltchlorid-Hexahydrat in reiner Form ausscheidet. Verbindungen oder Mischkristalle treten nicht auf. Dicht oberhalb von 30° aber scheidet sich eine Verbindung $[\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NH}_4)_2$ und bei 43° eine zweite von der Formel $[\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NH}_4$ aus. Diese Verbindungen entstehen aus violetten oder blauen Lösungen. Die Farbe dieser Lösungen zeigt an, daß sich ein Gleichgewicht eingestellt hat zwischen dem Kobaltion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und wasserärmeren, weniger gesättigten Komplexen, welche fähig sind, Ammoniumchlorid anzulagern. Die Doppelsalze bilden sich also nur dann, wenn bei höherer Temperatur das gesättigte Hexahydrat in ein wasserärmeres und deshalb weniger gesättigtes Hydrat übergegangen und wenn dessen Konzentration so groß geworden ist, daß sie zur Bildung des Doppelsalzes ausreicht. Damit aber bleibt die Frage unbeantwortet, weshalb Lithiumchlorid¹⁾ sich an das gesättigte Sechshydrat des Kobaltchlorids anlagert. Man wird auch da zu Löslichkeitsbetrachtungen seine Zuflucht nehmen und vermuten müssen, daß zwar die Chlorionen ganz allgemein die Fähigkeit haben, in den Komplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ einzutreten und den Liganden $\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu bilden, daß aber von allen denkbaren Alkalidoppelsalzen

¹⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934), 142.

nur das Lithiumsalz auskristallisiert, weil es schwerer löslich ist als das ungeheuer leichtlösliche Lithiumchlorid.

Was nun die Ammoniumchlorid-Doppelsalze des Kobaltchlorids besonders bemerkenswert macht, ist ihre Fähigkeit, anomale Mischkristalle zu bilden. In seinen Untersuchungen über diese Art von anomalen Mischsystemen hat F. W. CLENDINNEN¹⁾ auch das System $\text{CoCl}_2\text{--NH}_4\text{Cl--H}_2\text{O}$ bei 60° studiert und gefunden, daß, wenn man nach seiner Methode arbeitet, sich eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen von Kobalt-Zweihydrat und Ammoniumchlorid bildet. Außerdem aber gelang es ihm, zu beweisen, daß das Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht, und wahrscheinlich zu machen, daß sich auch das Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bildet. Die Arbeitsweise CLENDINNEN's war folgende. Ammoniumchlorid und Kobaltchlorid wurden in wechselndem Mischungsverhältnis in Wasser bei höherer Temperatur aufgelöst und die Lösung dann bei 60° mehrere Tage lang gerührt, wobei sich aus der übersättigten Lösung der Bodenkörper ausschied. Damit waren äußerst günstige Bedingungen zur Bildung anomaler Mischkristalle gegeben.

E. GRUNER und L. SIEG²⁾ definieren nämlich die anomalen Mischkristalle vom Typus des Eisensalmiaks als „Zufallsprodukte einer überstürzten und durch Neigung zur Komplexbildung ‚fehlerhaften‘ Kristallisation“. Daraus folgt, daß die anomalen Mischkristalle mit der Lösung, aus welcher die sich gebildet haben, nicht im Gleichgewichte stehen. Will man daher die Bildung der Mischkristalle verhindern, dann muß man auf ein Gleichgewicht hinarbeiten, also besonders dafür sorgen, daß sich die Kristalle möglichst wenig überstürzt bilden. Die Hauptsache ist also, daß man stark übersättigte Lösungen vermeidet. Dies läßt sich bei Systemen, in denen die als Ausgangsstoffe verwendeten Salze unverändert bleiben, leicht erreichen. Völlig ungeeignet dazu ist aber die Methode von CLENDINNEN. Wenn man nämlich das Salzgemisch bei hoher Temperatur auflöst und die Lösung dann abkühlt, dann erhält man aus stark übersättigter Lösung Mischkristalle von besonders hoher Konzentration. Reichliche Übersättigung kann man auch erzielen, wenn man die Lösung isotherm eindampft. Auch bei dieser Arbeitsweise bilden sich oft Mischkristalle von manchmal beträchtlichem Gehalt. Am geringsten ist die Übersättigung, wenn man das fein gepulverte Salz bei konstanter Temperatur mit der

¹⁾ F. W. CLENDINNEN u. A. C. D. RIVETT, J. chem. Soc. [London] 123 (1923), 1634.

²⁾ E. GRUNER u. L. SIEG, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 175.

gemischten Lösung durchschüttelt. Dann wachsen zwar die größeren Kristalle auf Kosten der kleineren, aber die Möglichkeit zu überstürzter Ausbildung bleibt sehr gering, weil die ganze Lösung ständig mit Keimen erfüllt ist, so daß anomale Mischkristalle kaum entstehen können.

Wenn man so verfährt, dann nehmen in dem bearbeiteten System die Hydrate des Kobaltchlorids kein Ammoniumchlorid auf, und wenn Ammoniumchlorid sich überhaupt mit Kobaltchlorid mischt, so tut es das nur bei hoher Temperatur und sehr großer Konzentration des Kobaltchlorids.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn Doppelsalze auftreten. Da die Komplexe sich in der Lösung bilden und erst dann ausfallen, wenn diese an ihnen übersättigt ist, so kann die Übersättigung so beträchtlich werden, daß anomale Mischkristalle entstehen. Sind diese einmal vorhanden, so können sie, weil sie mit der Lösung, aus welcher sie entstanden sind, nicht im Gleichgewichte stehen, bei lange andauernder Berührung mit der Lösung und häufigem Zerkleinern der Kristalle sich entmischen, besonders wenn der Löslichkeitsunterschied zwischen den Mischkristallen und den Einzelsalzen merklich ist. Das hat schon CLENDINNEN für die Mischkristalle des Doppelsalzes $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 60° gezeigt und es ist auch durch unsere Untersuchungen¹⁾ bestätigt worden. Das Doppelsalz $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nimmt als Wirtskörper sowohl Kobaltchlorid als auch Ammoniumchlorid auf, letzteres wahrscheinlich in Gestalt des Doppelsalzes $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese Mischkristalle ließen sich schlecht entmischen. Andeutungen für eine Spaltung sind aber doch vorhanden, so daß man auch sie zu den anomalen rechnen kann.

Ähnlich wie dieses Doppelsalz verhält sich die analog gebaute Kaliumverbindung $\text{CoCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{2)}$, die auch bei streng isothermer Arbeitsweise als Wirtskörper sowohl Kobalt- als auch Kaliumchlorid aufnimmt und deren Mischkristalle sehr schwer spaltbar sind. Andererseits bildet sich bei isothermem Arbeiten die Verbindung $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{3)}$ ohne Beimischung der Komponenten als reines Doppelsalz.

¹⁾ A. BENRATH u. H. SCHACKMANN, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935), 418.

²⁾ A. BENRATH u. G. RITTER, J. prakt. Chem. **154** (1939), 2.

³⁾ A. BENRATH u. B. SCHIFFERS, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 67.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1939

Die Anlagerung von Kohlenoxyd an Verbindungen des einwertigen Kupfers

Von HEINZ MÖLLER und KURT LESCHEWSKI

Mit 4 Abbildungen im Text

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten¹⁾, die sich mit der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kupfer-II-salzlösungen befaßten, haben wir neuerdings die Anlagerung von Kohlenoxyd an komplexe Verbindungen des einwertigen Kupfers (Cu-I) untersucht, soweit diese nicht schon bekannt waren. Gleichzeitig wurde auch die Einwirkung von Sauerstoff und Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch (Knallgas) auf Cuprokomplexsalzlösungen untersucht.

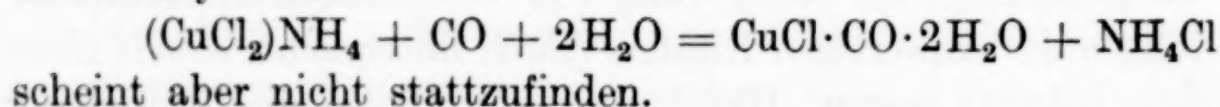
In den Komplexsalzen des einwertigen Kupfers kann dieses im Anion oder im Kation eingebaut sein; die Verbindungen beider Reihen sind farblos. Sowohl anionische wie kationische Cuprokomplexverbindungen vermögen Kohlenoxyd anzulagern.

Zunächst soll die Kohlenoxydabsorption durch Lösungen anionischer Komplexsalze besprochen werden. Die salzsaure Cuprochloridlösung, die den Komplex Cuprochlorid-Chlorwasserstoffsäure enthält, absorbiert bekanntlich Kohlenoxyd sehr gut. Nach MANCHOT²⁾ läßt sich der Mechanismus der Kohlenoxydaufnahme in dieser Lösung durch Spaltung des Komplexes $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ infolge Einwirkung des Kohlenoxyds erklären: $\text{CuCl} \cdot \text{HCl} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, weil bei steigender Chlorwasserstoffkonzentration die Aufnahmefähigkeit der Lösungen für Kohlenoxyd abnimmt, da die Nebenvalenzen stärker durch Chlorwasserstoff in Anspruch genommen werden. Eine gleichzeitige Bindung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd soll nach MANCHOT nicht möglich sein, weil die aus salzsaurer Lösung isolierte Verbindung mit der aus reinem Wasser und sogar der aus ammoniakalischer Lösung entstehenden identisch ist und weil die feste Verbindung $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch starke Salzsäure unter

¹⁾ H. MÖLLER, K. LESCHEWSKI u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 113, 130, 153; **235** (1938), 369, 385; **239** (1938), 180; **240** (1939), 322.

²⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Liebigs Ann. Chem. **359** (1908), 100.

Kohlenoxydabsorption zersetzt wird. BRÜCKNER und GRÖBNER¹⁾ fanden, daß eine Cuprochlorid-Ammonchlorid-Lösung Kohlenoxyd besonders gut aufnimmt und empfehlen eine solche Lösung allgemein zur Kohlenoxydabsorption in der Gasanalyse. Der Mechanismus der Kohlenoxydaufnahme soll nach Ansicht von BRÜCKNER und GRÖBNER dabei ein anderer sein wie bei der Cuprochlorid-Chlorwasserstoffsäure. Hier steigt mit wachsender Ammonchloridkonzentration bis zum Verhältnis $\text{CuCl}:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:4$ die Absorptionsfähigkeit für Kohlenoxyd an, obgleich mit wachsender Ammonchloridkonzentration infolge vermehrter Bildung der Verbindung $\text{CuCl}\cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ das Kohlenoxyd-Aufnahmevermögen eigentlich abnehmen sollte. Dies wird durch Bildung einer Verbindung $\text{CuCl}\cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}\cdot \text{CO}$ erklärt, die jedoch noch nicht isoliert worden ist. Eine Zersetzung des Kupferkomplexes durch Kohlenoxyd nach:



Eigene Versuche beschäftigten sich weiterhin mit der Aufnahmefähigkeit von Kohlenoxyd in Cuprohalogenid-Komplexen, und zwar zunächst in Cuprohalogenid-Halogenwasserstoffsäuren. Es konnte gezeigt werden, daß eine Lösung von Cuprofluorid-Fluorwasserstoffsäure (40%ige H_2F_2) ebenfalls Kohlenoxyd absorbiert, jedoch wesentlich langsamer und unvollständiger als salzsaure Cuprochloridlösung. Wenn auch bei der Untersuchung des Systems $\text{Cu}_2\text{F}_2\cdot \text{H}_2\text{F}_2$ ein durch die Flußsäure bedingtes, besonderes Apparaturnaterial verwendet werden mußte, wodurch der unmittelbare Vergleich mit den übrigen Versuchen erschwert wird, so läßt sich doch sagen, daß die absorbierte Kohlenoxydmenge gegenüber salzsaurer Cuprochloridlösung sehr stark zurückbleibt: Nur 4,9% der theoretisch zu erwartenden Kohlenoxydmenge wurden aufgenommen. Dies kann mit der stark komplexen Natur der Fluoridbindung (Doppelmoleküle) zusammenhängen. Cuprobromid-Bromwasserstoffsäure (25%ige HBr) absorbiert anfangs Kohlenoxyd rasch und vollständig. Die Absorption läßt jedoch schnell nach; es wurden nur 14% der theoretisch möglichen Kohlenoxydmenge absorbiert. Jodwasserstoffsäure (25% HJ) vermag nur wenig Cuprojodid zu lösen. Die Lösung absorbierte langsam nur sehr wenig Kohlenoxyd, nämlich etwa 4% der theoretisch möglichen Menge²⁾.

Ferner wurde festgestellt, daß wäßrige Lösungen der Alkali-Cuprohalogenid-Verbindungen viel geringere Neigung zur Kohlenoxyd-

¹⁾ H. BRÜCKNER u. W. GRÖBNER, Gas- u. Wasserfach 78 (1935), 269.

²⁾ Die geringe Kupferkonzentration ist dabei schon berücksichtigt.

bindung haben als die Cuprohalogenid-Halogenwasserstoffsäuren. Hier war es allerdings nicht möglich, äquivalente Konzentrationen an Cuprosalz und Alkalisalz einzuhalten, da die Löslichkeiten der betreffenden Cuprohalogenide in den Lösungen der entsprechenden Alkalihalogenide erheblich voneinander abweichen. Eine an Cuprochlorid gesättigte Cuprokaliumchloridlösung nahm nur 42,5% der theoretisch möglichen Kohlenoxydmenge auf. Die Absorptionsgeschwindigkeit war von Anfang an etwas geringer als bei einer salzsauren Cuprochloridlösung. Noch weniger und noch langsamer wurde Kohlenoxyd von einer entsprechend hergestellten Cuprobromid-Kaliumbromidlösung aufgenommen. Eine an Cuprojodid gesättigte Cuprokaliumjodidlösung nahm sehr langsam nur 2% der überhaupt möglichen Kohlenoxydmenge auf; dabei ist zu bemerken, daß von einem besonders festen Komplex hier nicht die Rede sein kann, weil schon der Zusatz von einem Tropfen Wasser sofort Ausscheidung von Cuprojodid bewirkte. Eine im Kupfergehalt der Cuprokaliumchloridlösung fast gleiche Cuprokaliumcyanidlösung nahm Kohlenoxyd nur in Spuren auf. Hier ist es die bekannte Beständigkeit dieses Komplexes, welche die Aufnahme von Kohlenoxyd verhindert; vergleichsweise dazu sei bemerkt, daß das komplexe Cyanid des 1-wertigen Nickels, $K_2Ni(CN)_3$, nach BELLUCCI¹⁾ leicht Kohlenoxyd addiert. Cuprokaliumrhodanidlösung, die infolge der in Kaliumrhodanidlösung sehr geringen Löslichkeit des Cuprorhodanids nur wenig Kupfer enthielt, nahm überhaupt kein Kohlenoxyd auf.

Zum Vergleich mit der Kohlenoxydabsorption in der BRÜCKNERschen Cuprochlorid-Ammonchloridlösung wurden Versuche über die Kohlenoxydaufnahme in den entsprechenden Cuprohalogenid-Ammonhalogenidlösungen ausgeführt. Diese wurden ähnlich den BRÜCKNERschen Lösungen im Verhältnis 1 Cu Hal. : 4 NH_4 Hal. in etwa gleichen Konzentrationsverhältnissen angesetzt. Die Cuprobromid-Ammonbromidlösung absorbierte Kohlenoxyd anfangs ziemlich schnell, war aber schon gesättigt, als erst 7,8% der theoretisch möglichen Kohlenoxydmenge aufgenommen waren. Die Cuprojodid-Ammonjodidlösung absorbierte Kohlenoxyd ganz langsam, im ganzen nur 0,8% der theoretischen Menge. Die Cuprorhodanid-Ammonrhodanidlösung absorbierte fast gar kein Kohlenoxyd. Die Untersuchung der Kohlenoxydaufnahmefähigkeit von Cuprofluorid-Ammonfluorid war insofern besonders kompliziert, als Cuprofluorid, das zu den Subhaloiden gehört, sehr schwer zugänglich ist²⁾ und die hier benutzte Umsetzung von

¹⁾ J. BELLUCCI, Z. anorg. allg. Chem. 86 (1914), 88.

²⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 381.

Cuprifluorid mit Kupfermetall in Ammonfluoridlösung offensichtlich nur wenig Cuproverbindung liefert. Die Kohlenoxydabsorption war infolgedessen nur gering, aber doch noch größer als bei der Cuprojodid-Ammonjodidlösung. Wurde aber die gleiche Kupferfluorid-Ammonfluoridlösung in Gegenwart von Kupfermetall verwendet, so wurde weit mehr Kohlenoxyd aufgenommen. Gleichzeitig trat eine Erhöhung der in Lösung befindlichen Kupfermenge ein, entsprechend der Gleichung $\text{CuF}_2 + \text{Cu} + 2\text{CO} = \text{Cu}_2\text{F}_2 \cdot 2\text{CO} = 2(\text{CuF} \cdot \text{CO})$. Durch die Zufuhr von Kohlenoxyd wird nämlich das für die Bildung von Cu_2F_2 ungünstig liegende Gleichgewicht $\text{CuF}_2 + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{F}_2$ durch Bindung des Cu_2F_2 an CO nach der rechten Seite verschoben.

Schließlich wurde noch versucht, Kohlenoxyd in einer Cuprochlorid-Cuprichloridlösung zu absorbieren. Diese enthält nach RASCHIG¹⁾ Cupro-Cuprichlorid als Verbindung, die aber noch nicht isoliert worden ist. Eine gesättigte wäßrige Cuprichloridlösung, die mit Cuprochlorid gesättigt war, absorbierte Kohlenoxyd ziemlich rasch und nahm im ganzen 62,8% der theoretisch möglichen Kohlenoxydmenge auf.

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche zeigen, daß Cuprochlorid in anionischer Form, ganz gleich, ob der Komplex an Wasserstoff-, Alkali- oder Ammoniumionen gebunden ist, alle anderen gleichartigen Cuprohalogenid- und Pseudohalogenid-Komplexverbindungen in bezug auf die Kohlenoxydaufnahmefähigkeit übertrifft. Dies beruht darauf, daß die Fähigkeit zur Nebenvalenzbindung um so größer ist, je stärker die Hauptvalenzbindung sich betätigt hat. Die Stärke der Hauptvalenzbetätigung kommt in den Bildungswärmen²⁾ zum Ausdruck. Diese sind für

CuCl	+ 32,1 kcal pro Mol
CuBr	+ 25,0 „ „ „
CuJ	+ 16,3 „ „ „
CuCN	— 22,1 „ „ „

Cuprochlorid hat demnach von den Cuprohalogeniden die größte Bildungswärme³⁾. Die eigentliche Ursache für das Verhalten der Cuprohalogenidverbindungen mit verschiedenem Halogen gegenüber Kohlenoxyd ist wahrscheinlich letzten Endes in den sterischen Verhältnissen begründet; hierbei ist auch die Ionendeformation von Einfluß.

¹⁾ F. RASCHIG, Liebigs Ann. Chem. 228 (1885), 9.

²⁾ Aus Chemikertaschenbuch, 58. Aufl., III, 354.

³⁾ Die Bildungswärme von Cuprofluorid ist noch nicht bekannt, dürfte aber noch größer sein als die von Cuprochlorid.

Ferner ist zu bemerken, daß der Cuprochlorid-Kaliumchloridkomplex bei weitem nicht so widerstandsfähig z. B. gegen Sauerstoff ist wie der Cuprocyanid-Kaliumcyanidkomplex. Dies dürfte aber mit der Unbeständigkeit von Cupriccyanid bzw. der Cupriccyanid-Kaliumcyanidverbindung zusammenhängen. Nach dem Ergebnis der beschriebenen Versuche kommt die wesentliche Bedeutung für die Bindung von Kohlenoxyd an gelöste anionische Cuprokomplexverbindungen dem betreffenden Cuprohalogenid selbst zu. Eine weniger wichtige Rolle spielen die Art des Kations $[H^+, K^+, (NH_4)^+]$ und die Konzentrationsverhältnisse. Hierfür sprechen auch Ergebnisse von Versuchen, die bezüglich der Kohlenoxydaufnahmefähigkeit von wäßrigen Suspensionen der einfachen Cuprohalogenide bzw. Pseudohalogenide angestellt wurden. Es zeigte sich dabei, daß Cuprochlorid Kohlenoxyd gut aufnimmt; wesentlich schlechter absorbiert Cuprobromid, während Cuprojodid, -rhodanid und -cyanid so gut wie gar kein Kohlenoxyd aufnehmen. Dies kann allerdings auch mit der verschiedenen Löslichkeit der Cuprohalogenide¹⁾ zusammenhängen. Diese beträgt bei $+25^\circ C$ in Gramm-Molen pro Liter gesättigter Lösung für

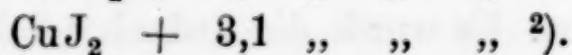
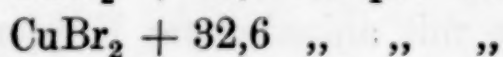
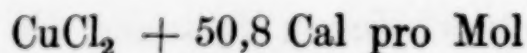
CuCl	$1,1 \cdot 10^{-3}$
CuBr	$2,0 \cdot 10^{-4}$
CuJ	$2,25 \cdot 10^{-6}$
CuCNS	$1,10 \cdot 10^{-13}$

Unter der Annahme, daß nur gelöste Moleküle Kohlenoxyd aufnehmen können, dürften die verschiedenen Löslichkeiten eigentlich nur die Geschwindigkeiten der Kohlenoxydaufnahme beeinflussen. Es ist möglich, daß in den betreffenden Fällen die Kohlenoxydanlagerungsverbindungen noch schwerer löslich sind als die Cuprohalogenide selbst und durch Ausbildung einer Deckschicht den Übergang weiterer Cuprohalogenidmoleküle in die Lösung und damit den Fortgang der Kohlenoxydaufnahme hemmen. Wahrscheinlicher ist aber, daß die Löslichkeit der verschiedenen Cuprohalogenide, d. h. ihr Bestreben zur Bildung hydratisierter Moleküle oder Ionen durch Anlagerung von Wassermolekülen und ihre Neigung, Kohlenoxyd zu addieren, deshalb einander parallel gehen, weil bei beiden Vorgängen Nebenvalenzkräfte wirksam sind.

Besonders aufschlußreich waren Versuche, die über das Verhalten der Komplexsalzlösungen mit anionischem Kupfer gegenüber Sauerstoff angestellt wurden. Es wurde die Aufnahmefähigkeit der gleichen Lösungen, wie sie zur Kohlenoxydabsorption gebraucht waren, auch

¹⁾ Aus F. EPHRAIM, „Anorganische Chemie“ (5. Aufl.) 211.

gegenüber reinem Sauerstoff und gegenüber Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch (Knallgas) untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die anionischen Cuprokomplexsalze, soweit sie überhaupt mit Sauerstoff reagieren, diesen viel träger aufnehmen als Kohlenoxyd. Aus Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemischen der stöchiometrischen Zusammensetzung $2\text{CO} + 1\text{O}_2$ wird vorzugsweise Kohlenoxyd absorbiert, obgleich die Oxydation von Cupro- zu Cupriverbindung bei Chlorid und Bromid eine stark positive Wärmetönung besitzt. Bei denjenigen komplexen Cuproverbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur irreversibel zu Cupriverbindungen oxydiert werden, kann Sauerstoff aus den mit Kohlenoxyd beschickten Lösungen das Kohlenoxyd je nach dem Sättigungsgrad ganz oder teilweise austreiben. Eine Überträgerwirkung der Cuproverbindung im Sinne einer Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd durch den Luftsauerstoff, wie sie von WIELAND¹⁾ für die Oxydation von organischen Carbonsäuren nachgewiesen wurde, findet hier nicht statt. Dies tritt in anionischen Cuprokomplexsalzlösungen auch in Gegenwart von Kupfermetall nicht ein. Bei Versuchen mit Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemischen reagiert nur der Sauerstoffanteil mit dem Kupfermetall, dessen Oberfläche mit einer Oxydschicht bedeckt wird. Interessant ist die Beobachtung, daß solche anionischen Cuprokomplexsalzlösungen, die leicht Kohlenoxyd absorbieren, auch gegen Sauerstoff empfindlich sind, daß also die Kohlenoxydaufnahmefähigkeit und die Oxydierbarkeit offenbar im Zusammenhang stehen. So bewirkt z. B. bei einer Cuprokaliumchloridlösung, die verhältnismäßig gut Kohlenoxyd absorbiert, geringer Sauerstoffzutritt Abscheidung von basischem Cuprichlorid; dagegen sind Cuprokaliumjodidlösung und Cuprokaliumcyanidlösung, die kein Kohlenoxyd absorbieren, bekanntlich gegen Sauerstoff absolut beständig. Dies hängt jedoch nicht unmittelbar von der verschiedenen Beständigkeit der Cuprokaliumkomplexverbindungen ab, sondern schon von den einfachen Cuprohalogeniden selbst; so ist feuchtes Cuprochlorid gegen Sauerstoff bedeutend empfindlicher als Cuprojodid oder Cuprocyanid. Dies erklärt sich wiederum aus den Bildungswärmen. Die Bildungswärmen der Cuprihalogenide sind folgende:



¹⁾ H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. 434 (1924), 185.

²⁾ Aus „Handbook of Chemistry and Physics“ (22nd Ed. 1937/38), 1019.

Von den Cuprokomplexverbindungen mit Kupfer im Kation sind die Amminverbindungen für die Kohlenoxydaufnahme am wichtigsten. Es sei kurz darauf hingewiesen, daß in wäßrig-ammoniakalischen Cuprosalzlösungen nach BJERRUM¹⁾ je nach der Ammoniakkonzentration Diammin- und Monoamminkomplexe vorliegen. Da die Moleküle des Wassers und die des Ammoniaks beide einen Dipol besitzen, wobei der des Wassers größer ist²⁾, kann man vermuten, daß in wäßrig-ammoniakalischer Lösung ein von der Ammoniakkonzentration abhängiger Austausch zwischen Ammoniak- und Wassermolekülen stattfindet, daß aber mehr mit Ammoniak beladene Kupferionen als hydratisierte Kupferionen in der Lösung vorliegen. Die Bindungen im Ammoniakkomplex sind jedoch nicht besonders fest; dies wird dadurch bestätigt, daß Kupferamminverbindungen nicht sehr stark komplex sind und durch Fällungsmittel (z. B. Sulfide) leicht zersetzt werden können. KAVASSIADIS³⁾ nimmt auf Grund von Löslichkeitsuntersuchungen von Cuprochlorid in Ammoniakwasser verschiedener Konzentrationen die Verbindungen $\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ an.

Die ammoniakalischen Lösungen von Cuprochlorid absorbieren nach GLUUD und KLEMP⁴⁾ Kohlenoxyd besser als die salzsauren Lösungen mit gleicher Kupferkonzentration, und nach MANCHOT⁵⁾ nimmt im Gegensatz zu salzsauren Cuprochloridlösungen die Kohlenoxydabsorption in ammoniakalischer Lösung mit steigender Kupferkonzentration ab. Dies soll darauf hindeuten, daß hier nicht die einfache Cuproverbindung selbst, sondern ein Amminkomplex das Kohlenoxyd bindet. In Analogie zum Wassergehalt der Verbindung $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird als kohlenoxydbindende Substanz die Verbindung $\text{CuCl} \cdot 2\text{NH}_3$ vermutet. MANCHOT hat auch schon ammoniakalische Lösungen von Cuprobromid und Cuprojodid sowie von Cuprocyanid auf ihre Fähigkeit, Kohlenoxyd zu absorbieren, untersucht. Er fand, daß die Absorption bei Cuprobromid- und Cuprojodidlösungen mit abnehmender Kupferkonzentration ihren Grenzwert erreichte; dagegen nahm die Cuprocyanidlösung kein Kohlenoxyd auf. GLUUD und KLEMP⁶⁾

¹⁾ J. BJERRUM, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 12 (1934), Nr. 15.

²⁾ Nach KARL A. HOFMANN u. ULRICH R. HOFMANN, „Anorganische Chemie“ (8. Aufl. 1939), S. 710.

³⁾ C. TH. KAVASSIADIS, Praktika 13 (1938), 363; vgl. C. 1939, I, 1147.

⁴⁾ W. GLUUD u. W. KLEMP, Ber. Ges. Kohlentechn. 1931, 505.

⁵⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Liebigs Ann. Chem. 359 (1908), 100.

⁶⁾ W. GLUUD u. W. KLEMP, Ber. Ges. Kohlentechn. 1931, 505.

bestätigten diese Ergebnisse und fanden, daß auch ammoniakalische Cuprorhodanidlösungen ebenso gut Kohlenoxyd absorbieren wie solche von Cuprochlorid. Ammoniakalische Cuprosulfidlösungen sollen dagegen mit Kohlenoxyd überhaupt nicht reagieren.

In eigenen Versuchen wurden ebenfalls die ammoniakalischen Cuprohalogenidlösungen auf ihre Kohlenoxydaufnahmefähigkeit untersucht, jedoch hauptsächlich in bezug auf Absorptionsgeschwindigkeit. Für die ammoniakalischen Lösungen von Cuprobromid, -jodid und -rhodanid konnten die Ergebnisse von MANCHOT sowie GLUUD und KLEMPERT bestätigt werden. Weiterhin wurde gefunden, daß auch Cuproamminfluoridlösung Kohlenoxyd ebenso schnell absorbiert wie Cuproamminchloridlösung. Cuprocyanid ist in Ammoniakwasser nur wenig löslich. In 12,5%igem Ammoniakwasser waren nur 92 mg Kupfer (als Cuprocyanid) in 100 cm³ gelöst. Diese Lösung absorbierte 31,4% der maximal aufnehmbaren Kohlenoxydmenge und nur langsam. Auch Cuprosulfid löste sich in 12,5%igem Ammoniakwasser sehr wenig; die Lösung enthielt 80,7 mg Cu (als Cu₂S) in 100 cm³. Sie absorbierte Kohlenoxyd sehr langsam, jedoch fast die ganze theoretische Menge.

Im Gegensatz zu anionischen Komplexsalzlösungen sind die kationischen Cuproamminsalzlösungen gegen Sauerstoff äußerst empfindlich. Sie werden bei Sauerstoffzutritt sofort blau unter Bildung der entsprechenden Cupriamminverbindungen. Dies wurde am Cuproamminchlorid näher untersucht. Hier zeigte sich, daß die Sauerstoffaufnahme bedeutend langsamer vor sich geht als die Kohlenoxydaufnahme. Obgleich der Sauerstoffaufnahme in Cuproamminsalzlösungen ein hauptvalenzmäßiger Vorgang, die Oxydation von Cuprosalz zu Cuprisalz, zugrunde liegt, ist ihre Geschwindigkeit geringer als die Kohlenoxydabsorption, die durch Nebenvalenzbetätigung zustande kommt. Dies muß darauf beruhen, daß die Kohlenoxydabsorption an dem in der Lösung befindlichen gesamten Cuproammoniakkomplex vor sich geht, während zur Sauerstoffaufnahme dieser Komplex erst gespalten werden muß. Mit Kohlenoxyd gesättigte Cuproamminsalzlösung ist gegen Sauerstoff beständiger. Dieser verdrängt zunächst das Kohlenoxyd teilweise aus der Lösung. Dann tritt aber eine Reaktion zwischen dem neu gebildeten Cupriamminsalz und dem Cuproamminsalz-Kohlenoxydkomplex ein, indem eine Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd stattfindet, das als Ammoncarbonat in der Lösung gebunden wird. Dies ergibt sich aus vielen Versuchen, die mit einem stöchiometrischen Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch ausgeführt wurden. Diese Vorgänge sind schon

in einer früheren Arbeit¹⁾ ausführlich behandelt worden und werden in weiteren Abhandlungen im neuen Zusammenhang noch besprochen werden. Aus Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemischen wird von den Cuproamminsalzlösungen — abweichend von anionischen Cuprosalzlösungen — vorzugsweise Sauerstoff absorbiert, der die Cupro- zur Cupri-Verbindung oxydiert, so daß für die Kohlenoxydaufnahme schließlich kein Cuprosalz mehr verfügbar ist. Dieser Vorgang, der bereits früher für ein strömendes System²⁾ beschrieben worden war, ist hier im ruhenden Zustand untersucht worden. Die Oxydation von Cupro- zu Cupriamminsalz ist in ammoniakalischer Lösung für alle Cuprosalze ein irreversibler Vorgang.

Versuche

Als Absorptionsgefäße dienten in den meisten Fällen Hempel-pipetten (4-Kugelpipetten mit Hahn im Tubus). Zuweilen wurden auch Absorptionsflaschen benutzt, die nach Art einer einfachen Durchgangswaschflasche eingerichtet waren. Die Beschickung der Absorptionsgefäße mit der Absorptionsflüssigkeit geschah stets unter Luftausschluß, nachdem die Gefäße vorher mit reinem Stickstoff durchgespült worden waren. Für die Versuche, die mit Flußsäure oder Ammonfluorid enthaltenden Lösungen durchgeführt wurden, kamen paraffinierte Gefäße zur Verwendung.

Das für die Untersuchungen verwendete Kohlenoxyd enthielt als einzige Verunreinigung im Höchsthalle 2,7 % Wasserstoff, der nicht störend wirkt. — Der verwendete Sauerstoff war reiner Elektrolytsauerstoff.

Die Messung des Absorptionsverlaufs geschah durch Feststellung der unter Schütteln in kleinen Zeitabschnitten (1—5 Minuten) absorbierten Gasmengen. Das Schütteln erfolgte bei kurzer Versuchsdauer von Hand, bei längerer Dauer auf einer besonders dafür eingerichteten Schüttelmaschine. Der Absorptionsverlauf ist nur in einem Fall näher dargestellt, bzw. bildmäßig wiedergegeben. Im allgemeinen sind infolge Raummangels die Ergebnisse nur zusammengefaßt wiedergegeben.

I. Untersuchungen an anionischen Cuprokomplexen

A. Versuche mit Cuprohalogenid-Halogenwasserstoffsäuren

Herstellung der Absorptionslösungen

Die Cuprofluorid-Fluorwasserstoffsäurelösung wurde durch Auflösen von 20 g Kupferoxydul in 400 cm³ 40%iger Fluß-

¹⁾ H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 113.

²⁾ K. LESCHEWSKI, H. G. TOLKMITT u. H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1938), 385.

säure unter Luftabschluß hergestellt. — In einer Cuprifluorid-Flußsäurelösung wird durch Kupfermetall so gut wie kein Cuprofluorid gebildet.

Zur Herstellung der Cuprobromid-Bromwasserstoffsäurelösung wurden 47 g Cupribromid in 420 cm³ 25%iger Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von Kupferblechstreifen gelöst. Nach 24 Stunden war die anfangs dunkelrote Lösung farblos geworden.

Die Cuprojodid-Jodwasserstoffsäurelösung wurde durch Eintragen von 50 g Cuprojodid in 280 cm³ 25%iger Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Kupferblechstreifen unter Luftabschluß hergestellt; es hinterblieb viel ungelöstes Cuprojodid.

Tabelle 1

Kohlenoxydabsorption in Cuprohalogenid-Halogenwasserstoffsäure-Lösungen

Lösung	g-Atome Cu/Liter	Angewendete cm ³ -Lösung	Absorbierte cm ³ (n) CO	% der maximal absorbierbaren CO-Menge	Pro Liter Lösung absorb. cm ³ (n) CO	Absorptions- verlauf
Cuprofluorid-Fluorwasserstoffsäure	0,7	400	305	4,9	763	langsam
Cuprobromid-Bromwasserstoffsäure	0,787	250	617	14,0	2468	anfangs rasch, bald verlangsamt
Cuprojodid-Jodwasserstoffsäure	0,085	250	19	4,0	76	sehr langsam

Einwirkung von Sauerstoff

Auf die mit Kohlenoxyd beschickte Cuprobromid-Bromwasserstoffsäure-Lösung wurden 45,4 cm³ (n) Sauerstoff gedrückt; es trat starke Vermehrung des Gasvolumens ein; das zurückgesaugte Gas (73,2 cm³) enthielt 43,6 cm³ O₂ und 27,8 cm³ CO. Sauerstoff wurde demnach kaum absorbiert, dagegen wurde Kohlenoxyd freigesetzt.

Derselbe Versuch wurde mit der Cuprojodid-Jodwasserstoffsäure-Lösung ausgeführt. Auch hier wurde wieder etwas Kohlenoxyd herausgeschüttelt. Sauerstoff wurde nicht absorbiert.

B. Versuche mit Cuprohalogenid-Kaliumhalogenid-Lösungen

Herstellung der Absorptionslösungen

Die Cuprochlorid-Kaliumchlorid-Lösung wurde durch Auflösen von 9,9 g Cuprochlorid und 67 g Kaliumchlorid in 500 cm³

Wasser unter Luftabschluß und in Gegenwart von Kupfermetall hergestellt.

Die Cuprobromid-Kaliumbromid-Lösung wurde durch Auflösen von 74 g Kaliumbromid in 565 cm³ Wasser und Zugabe von 14,3 g Cuprobromid und Kupfermetall angesetzt (Luftabschluß). Etwas Cuprobromid blieb ungelöst. Für den Versuch wurde die klare, farblose überstehende Lösung abdekantiert.

Zur Herstellung der Cuprojodid-Kaliumjodid-Lösung wurden 180 g Kaliumjodid in 250 cm³ Wasser gelöst und 19,05 g Cuprojodid zugegeben. Es wurde nicht alles Cuprojodid gelöst. Zur Untersuchung gelangte die überstehende klare Lösung.

Die Cuprocyanid-Kaliumcyanid-Lösung wurde durch Auflösen von 28,5 g käuflichen Cuprokaliumcyanids in 500 cm³ Wasser hergestellt. Zur Bereitung der Cuprorhodanid-Kaliumrhodanid-Lösung wurden 12,2 g Cuprorhodanid unter Luftabschluß in eine Lösung von 70 g Kaliumrhodanid in 350 cm³ Wasser gegeben. Es blieb viel Cuprorhodanid ungelöst. Zur Verwendung kam die klare, überstehende Lösung.

Tabelle 2

Kohlenoxydabsorption in Cuprohalogenid-Kaliumhalogenid-Lösungen

Lösung	g-Atome Cu/Liter	Angewendete cm ³ -Lösung	Absorbierte cm ³ (n) CO	% der maximal absorbierbaren CO-Menge	Pro Liter Lösung absorbiert cm ³ CO	Absorptions- verlauf
Cuprochlorid- Kaliumchlorid	0,183	250	442,5	42,5	1770	anfangs rasch, bald langsam
Cuprobromid- Kaliumbromid	0,0676	185	145	51,7	783	sehr langsam
Cuprojodid- Kaliumjodid	0,268	250	32	2,1	128	sehr langsam
Cuprocyanid- Kaliumcyanid	0,182	250	7,4	0,7	29,6	Absorption kaum vorhanden
Cuprorhodanid- Kaliumrhodanid	0,015	250	1,4	(16,7)	6,6	Absorption kaum vorhanden

Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd-Knallgas

Versuche mit Cuprochlorid-Kaliumchlorid-Lösung. Auf die mit Kohlenoxyd beschickte Cuprochlorid-Kaliumchlorid-Lösung wurden 45,5 cm³ (n) Sauerstoff aufgedrückt. Die Lösung wurde sofort

trübe, und es schied sich langsam ein flockiger, gelblich-grüner Niederschlag (basisches Cuprichlorid) ab. Durch die Sauerstoffzufuhr trat zunächst eine Zunahme des Gasvolumens ein. Nach 30 Minuten Schütteln bestand das Restgas aus $13,5 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Sauerstoff und $12,0 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Kohlenoxyd. Der Sauerstoff war also nicht vollständig aufgenommen und Kohlenoxyd dafür verdrängt worden. — Auf eine frische Cuprokaliumchloridlösung wurde Kohlenoxyd-Knallgas ($2 \text{ CO} + 1 \text{ O}_2$) aufgedrückt, wobei sofort ein gelbgrüner Niederschlag auftrat.

Verlauf der Absorption: Aufgedrückt je $93,2 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Gemisch			
	Schütteldauer in Min.	Restgas:	
		$\text{cm}^3 (\text{n}) \text{ O}_2$	$\text{cm}^3 (\text{n}) \text{ CO}$
1	20	1,7	0,0
2	5	13,2	3,3
3	1	28,7	12,7

Aus dem Gemisch absorbierte die Lösung demnach vorzugsweise Kohlenoxyd, so daß das Restgas stets mehr Sauerstoff als Kohlenoxyd enthielt. Der aufgenommene Sauerstoff schied aus der Lösung basisches Cuprichlorid ab; dadurch verarmte die Lösung an reaktionsfähigem Cuprosalz und war schnell an Kohlenoxyd gesättigt. Ein Zusammenwirken von Sauerstoff und Kohlenoxyd (Oxydation zu Kohlendioxyd) unter Einwirkung des Cuprosalzes war hier nicht zu beobachten.

Versuch mit Cuprobromid-Kaliumbromid-Lösung. Von einer frischen Cuprobromid-Kaliumbromid-Lösung der gleichen Zusammensetzung, wie sie für die Kohlenoxydabsorption verwendet worden war, wurden in 5 Minuten von $90,8 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Sauerstoff nur $9,5 \text{ cm}^3 (\text{n})$ absorbiert; die Lösung wurde gelblich trübe infolge Ausscheidung von basischem Cupribromid.

Versuche mit Cuprojodid-Kaliumjodid-Lösung. Auf die mit Kohlenoxyd beschickte Lösung wurden $77,7 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Luft gedrückt. Nach 6 Minuten langem Schütteln war kein Sauerstoff aufgenommen, dafür aber $5,1 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Kohlenoxyd freigesetzt worden. — Von derselben Lösung wurde Kohlenoxyd-Knallgas so gut wie gar nicht absorbiert.

Eine frische Lösung der gleichen Zusammensetzung wurde in eine mit Kupferblechstreifen beschickte Pipette gefüllt und dann Gemisch ($2 \text{ CO} + 1 \text{ O}_2$) aufgedrückt. Nach 17stündigem Stehen waren $39,5 \text{ cm}^3 (\text{n})$ Gas absorbiert worden. Das in den Gasraum der Pipette ragende Kupfermetall war schwarz und grün geworden; in der farb-

losen Lösung schwammen grüne Flocken. Das Restgas enthielt noch $2,2 \text{ cm}^3$ (n) O_2 und $48,8 \text{ cm}^3$ (n) CO ; demnach war also nur der Sauerstoff mit dem Kupfermetall in Reaktion getreten.

Versuche mit Cuprocyanid-Kaliumcyanid-Lösung. Cuprokaliumcyanid-Lösung ist, wie bekannt, unempfindlich gegen Sauerstoff. Gemisch ($2 \text{ CO} + 1 \text{ O}_2$) wurde ebenfalls nicht absorbiert. Bei Gegenwart von Kupferblech wurde nur der Sauerstoff aufgenommen, der mit dem Metall reagierte. In 14 Stunden wurden rund 60 cm^3 Sauerstoff aufgenommen.

Versuche mit Cuprorhodanid-Kaliumrhodanid-Lösung. Cuprokaliumrhodanid-Lösung verhielt sich gegen Sauerstoff und Kohlenoxyd-Knallgas, auch in Gegenwart von Kupfermetall, wie Cuprokaliumcyanid-Lösung.

C. Versuche mit Cuprohalogenid-Ammonhalogenid-Lösungen

Nach BRÜCKNER und GRÖBNER¹⁾ wird zur Kohlenoxydbestimmung in der Gasanalyse mit Vorteil eine Cuprochlorid-Ammonchloridlösung verwendet, die fast neutral ist. Die Lösung enthält 1 Mol CuCl und 4 Mole NH_4Cl in 600 cm^3 Wasser. Mit diesem Molverhältnis als Grundlage sollte untersucht werden, ob auch die anderen Cuprohalogenide bzw. -pseudohalogenide Kohlenoxyd aufnehmen können; das genannte Molverhältnis ließ sich allerdings nicht immer einhalten.

Versuche mit Cuprofluorid-Ammonfluorid-Lösung

Da Cuprofluorid nur schwer zugänglich ist²⁾, mußte die Lösung aus Cuprifluorid-Ammonfluorid-Lösung und metallischem Kupfer hergestellt werden: In 550 cm^3 Wasser wurden $69,0 \text{ g CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $132,0 \text{ g}$ Ammonfluorid gelöst. Diese Lösung wurde in eine paraffinierte Flasche mit blanken Kupferblechen gegeben und 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit, die hell grünblau aussah, von den Kupferblechen in die vorher mit Stickstoff gefüllte Absorptionsflasche umgefüllt. 100 cm^3 der Lösung enthielten jetzt 542 mg Cu ($\text{Cu}^{\text{I}} + \text{Cu}^{\text{II}}$) = $0,0854 \text{ g-Atome Cu/Liter}$.

An das Absorptionsgefäß waren Büretten zur Kohlenoxyd-Aufgabe und -Entnahme angeschlossen. Beim Durchgang von 400 cm^3 Kohlenoxyd mit zwischengeschaltetem 24stündigem Stehen des

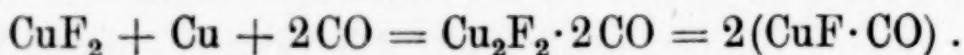
¹⁾ H. BRÜCKNER u. W. GRÖBNER, Gas- u. Wasserfach 78 (1935), 269.

²⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 381.

Kohlenoxyds über der Lösung wurden nur 57,3 cm³ (n) Kohlenoxyd absorbiert, was offenbar durch den geringen Cu^I-Gehalt der Lösung verursacht war.

Um festzustellen, wie Kupfermetall die Aufnahme von Kohlenoxyd beeinflußt, wurde die Lösung unter Stickstoff in eine andere, mit Kupferblechstreifen beschickte Absorptionsflasche übergedrückt; diese enthielt dann 630 cm³ Lösung. Es wurden zunächst rund 800 cm³ Kohlenoxyd durchgeschickt und zuletzt ein Azotometer mit 1000 cm³ Kohlenoxyd an die Flasche angeschlossen. In Gegenwart von Kupfermetall wurden noch 815 cm³ Kohlenoxyd langsam absorbiert.

Die Lösung enthielt jetzt in 100 cm³ 732 mg Cu (= 0,115 g-Atome Cu/Liter). Die Zunahme pro 1 Liter Flüssigkeit beträgt demnach 0,0269 g-Atome Cu. Auf eine Zunahme von 0,0269 g-Atomen Cu je Liter kam eine Kohlenoxydabsorption von $815 \cdot 1000 / 630 = 1295$ cm³ CO/Liter = 0,0577 g-Molen CO/Liter. Also entsprach einer Zunahme von 1 g-Atom Cu eine CO-Absorption von 2,14 g-Molen. Es ist daher berechtigt, anzunehmen, daß unter Mitwirkung des Kupfermetalls die Kohlenoxydabsorption hier folgendermaßen vor sich ging:



Herstellung der übrigen Cuprohalogenid-Ammonhalogenid-Lösungen

Cuprochlorid-Ammonchlorid-Lösung. Nach den Angaben des Chemiker-Taschenbuchs¹⁾ wurden 125 g Cuprochlorid und 265 g Ammonchlorid in 750 cm³ Wasser gelöst (unter Stickstoff).

Cuprobromid-Ammonbromid-Lösung. Die Lösung wurde durch Auflösen von 71,4 g Cuprobromid und 195,9 g Ammonbromid in 300 cm³ unter Stickstoff hergestellt.

Cuprojodid-Ammonjodid-Lösung. 67,4 g Cuprojodid und 200 g Ammonjodid wurden in Wasser unter Stickstoff aufgelöst; die Lösung wurde auf 250 cm³ aufgefüllt. Etwas Cuprojodid blieb ungelöst. Für die Absorptionsversuche wurde nur die klare Lösung verwendet.

Cuprorhodanid-Ammonrhodanid-Lösung. 12,3 g Cuprorhodanid und 200 g Ammonrhodanid wurden in 400 cm³ Wasser unter Stickstoff aufgelöst. — Die Lösung wurde später noch an Cuprorhodanid verstärkt.

¹⁾ Chemiker-Taschenbuch 1938, II, 388.

Tabelle 3

Kohlenoxydabsorption in Cuprohalogenid-Ammonhalogenid-Lösungen

Lösung	g-Atome Cu/Liter	Angewendete cm ³ -Lösung	Absorbierte cm ³ (n) CO	% der maximal absorbierbaren CO-Menge	Pro Liter Lösung absorb. cm ³ (n) CO	Absorptions- verlauf
Cuprobromid- Ammonbromid	1,225	250	543	7,9	2172	anfangs rasch, bald langsamer
Cuprojodid- Ammonjodid	1,038	250	49	0,84	196	sehr langsam
Cuprorhodanid- Ammonrhodanid	{ 0,25 0,66	{ 250 250	{ 2,4 4,5	{ 0,17 0,12	{ 9,6 18,0	{ kaum vorhanden

Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd-Knallgas

Versuche mit Cuprochlorid-Ammonchlorid-Lösung. Auf 185 cm³ der Lösung nach BRÜCKNER (mit 1,325 g-Atomen Cu/Liter) wurden in einer Pipette 90,0 cm³ (n) Sauerstoff aufgedrückt und geschüttelt. Nach 10 Minuten waren nur 62,9 cm³ (n) Sauerstoff aufgenommen worden. Die Absorptionsgeschwindigkeit hatte sich von 13,3 cm³ pro Minute am Anfang auf 1,3 cm³ pro Minute am Ende der Messung verringert. Die Lösung färbte sich langsam dunkel und schied hellgrünes basisches Cuprisalz aus.

Auf 185 cm³ frische Cuprochlorid-Ammonchlorid-Lösung wurden 90 cm³ (n) Gemisch (2CO + 1O₂) aufgedrückt und die Absorption unter Schütteln jede halbe Minute verfolgt. Nach 0,5 Minuten waren 62,0 cm³ (n) absorbiert, während der Rest langsamer (vollständig erst nach 7 Minuten) aufgenommen wurde. Dasselbe Bild zeigte sich, als ein zweites Mal Gemisch zugeführt wurde. Aus diesen Absorptionswerten ist ersichtlich, daß zunächst fast nur Kohlenoxyd aufgenommen wird und dann erst langsam Sauerstoff. Eine Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd fand nicht statt.

Versuche mit Cuprobromid-Ammonbromid-Lösung. Auf 250 cm³ der frisch bereiteten Lösung wurden 91,0 cm³ (n) Sauerstoff aufgedrückt. Unter Schütteln wurden in 5 Minuten nur 7,1 cm³ (n) absorbiert. Nach 24stündigem Stehen waren 72,8 cm³ absorbiert worden. Die Lösung hatte sich dunkelbraungrün gefärbt; es hatten sich grüne Krusten abgeschieden. — Auf eine mit 250 cm³ frischer Lösung beschickte Pipette wurden 91 cm³ (n) Gemisch aufgedrückt. Der zeitliche Verlauf der Absorption wurde unter Schütteln verfolgt.

Nach 1 Minute waren $52,3 \text{ cm}^3$ (n), nach 10 Minuten $69,3 \text{ cm}^3$ (n) absorbiert worden. Das Restgas enthielt noch $59,4\%$ vom Sauerstoff und $3,0\%$ vom Kohlenoxyd. Demnach war hauptsächlich Kohlenoxyd aufgenommen worden.

Versuche mit Cuprojodid-Ammonjodid-Lösung. Die Cuprojodid-Ammonjodid-Lösung, die nur wenig Kohlenoxyd absorbiert hatte, wurde unter Stickstoff in eine mit blanken Kupferblechstreifen beschickte Pipette umgefüllt; dann wurde Gemisch aufgedrückt. Nach 10 Minuten Schütteln waren nur $16,4 \text{ cm}^3$, nach 28 Stunden Stehen nur $27,2 \text{ cm}^3$ (n) absorbiert worden. Das Restgas enthielt $78,2\%$ vom Sauerstoff und $60,7\%$ vom Kohlenoxyd. Auch hier wird Sauerstoff langsamer aufgenommen als Kohlenoxyd. Die Lösung war hellgelb; an der Grenze gasförmig/flüssig hatten sich Jodkristalle ausgeschieden; das Kupfer war kaum verfärbt.

D. Absorption von Kohlenoxyd in Cuprochlorid-Cuprichlorid-Lösung

Herstellung der Cuprochlorid-Cuprichlorid-Lösung

Zunächst wurde eine wäßrige, kalt gesättigte Cuprichloridlösung hergestellt und diese unter Stickstoff mit Cuprochlorid bis zur Sättigung geschüttelt. Nach mehrfachem Dekantieren unter Stickstoff war eine klare, tiefbraune, viskose Lösung mit folgenden Kupfergehalten entstanden: 100 cm^3 Lösung enthielten $35,7 \text{ g}$ Gesamt-Cu; davon $30,8 \text{ g}$ als Cu^{II} und $4,9 \text{ g}$ als Cu^{I} (entsprechend $5,62 \text{ g-Atome}$ Gesamt-Cu/Liter, davon $4,85 \text{ g-Atome}$ Cu^{II} /Liter und $0,77 \text{ g-Atome}$ Cu^{I} je Liter).

Kohlenoxydabsorption

275 cm^3 der Lösung wurden in eine Pipette gefüllt, darauf Kohlenoxyd aufgedrückt und geschüttelt. Bis zum Nachlassen der Aufnahme wurden rund 2977 cm^3 (n) CO, d. h. unter Zugrundelegung des Verhältnisses 1 CO auf 1 Cu^{I} , $62,8\%$ der Höchstmenge absorbiert. Die Aufnahmefähigkeit der Cupro-Cuprichloridlösung für Kohlenoxyd ist geringer als die einer an Kupfergehalt gleichen salzsauren Cuprochloridlösung. Die Absorption ging, besonders zum Ende, etwas langsamer als bei der salzsauren Lösung vor sich. Die geringere Absorptionsgeschwindigkeit dürfte zum Teil auf die höhere Viskosität der Cupro-Cuprichlorid-Lösung gegenüber salzsaurer Cuprochloridlösung zurückzuführen sein.

Versuch mit Kohlenoxyd-Knallgas

Auf 275 cm³ frischer Cupro-Cuprichlorid-Lösung wurden 91 cm³(n) Gemisch aufgedrückt. Unter Schütteln wurden in 2 Minuten 57,2 cm³(n) in 32 Minuten 71,9 cm³(n) absorbiert. Das Restgas bestand fast nur aus Sauerstoff. Etwa dasselbe ergab sich bei erneuter Zufuhr von Gemisch. Cupro-Cuprichlorid-Lösung nimmt demnach nur Kohlenoxyd aus dem Gemisch auf; eine Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd findet nicht statt.

E. Absorption von Kohlenoxyd in wäßrigen Suspensionen von Cuprohalogeniden

Bereits von W. MANCHOT¹⁾ war festgestellt worden, daß Cuprochlorid in wäßriger Aufschwemmung Kohlenoxyd anlagert. Dieser Versuch wurde wiederholt und auch mit den übrigen Cuprohalogeniden bzw. -pseudohalogeniden durchgeführt.

Hierzu wurde folgende Apparatur benutzt: Eine Hydrierbirne (Schüttelbirne) wurde mit dem Schenkelrohr durch einen starkwandigen Schlauch an eine Vakuumleitung angeschlossen, die mit einem Absperrhahn und Gaseinlaßhahn versehen war. Die Birne war elastisch an die Vakuumleitung angeschlossen, so daß sie durch einen Motor geschüttelt werden konnte. Durch den in die Birne ragenden Rohrstutzen wurde das trockene Cuprohalogenid (eingewogene Menge, die immer 1 g Cu entsprach) eingefüllt, der Stutzen durch einen aufgesetzten Hahn verschlossen und die Birne schließlich evakuiert. Darauf wurde der Absperrhahn zur Vakuumpumpe geschlossen und durch den am Rohrstutzen befindlichen Hahn eine abgemessene Menge (146 cm³) destilliertes Wasser eingefüllt, ohne daß Luft eindringen konnte. Anschließend strömte aus einer Bürette Kohlenoxyd in die Birne, bis das ganze über der Flüssigkeit befindliche Volumen mit Kohlenoxyd gefüllt war²⁾. Dann wurde unter Anschluß der Kohlenoxydbürette geschüttelt. Diese Anordnung gestattete die Messung der aufgenommenen Kohlenoxydmengen während des Schüttelns.

Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß Cuprochlorid trotz der teilweisen Hydrolyse weitaus am besten Kohlenoxyd zu binden vermag.

¹⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Liebigs Ann. Chem. 359 (1908), 100.

²⁾ In einem Leerversuch mit Wasserfüllung ohne Cuprosalz war die zum Ausgleich des Vakuums nötige Kohlenoxydmenge vorher ermittelt worden.

Einwaage entspr. 1 g Cu	cm ³ (n)CO absorbiert	% der theoret. Max.-Abs.	Versuchs- dauer Stdn.	Bemerkungen
1,56 g CuCl	294,0	83,5	5	Die Hauptmenge wurde in 3 Stunden absorbiert
2,26 g CuBr	41,5	11,8	2	Nach 1 Stunde trat keine Absorption mehr ein
3,0 g CuJ	4,0	1,1	4	Nach 20 Minuten trat keine weitere Absorption mehr ein
1,41 g CuCN	3,0	0,85	2	Nach 5 Minuten trat keine weitere Absorption mehr ein
1,91 g CuCNS	3,5	1,0	2	Nach 10 Minuten trat keine Absorption mehr ein
Beim Cuprochlorid war Hydrolyse unter Abscheidung von Cuprooxyd eingetreten				

II. Untersuchungen an kationischen Cuprokomplexen

Von den Cuproamminsalzlösungen wurde die Cuproamminchloridlösung in bezug auf Kohlenoxyd- und Sauerstoffaufnahme sowie Absorption von Kohlenoxyd-Knallgas näher untersucht. Versuche über die Kohlenoxydaufnahmefähigkeit ammoniakalischer Lösungen der übrigen Cuprohalogenide (außer Fluorid) und des Cuprosulfids sind bereits früher von MANCHOT¹⁾ sowie GLUUD und KLEMP²⁾ ausgeführt worden. Diese Lösungen wurden zum Vergleich mit den anionischen Cuprokomplexsalzlösungen hier nur auf ihre anfängliche Kohlenoxydaufnahmegeschwindigkeit untersucht. Ergänzend wurde auch die Cuproamminfluoridlösung mit herangezogen. Gleichzeitig sollte das Verhalten dieser Lösungen gegen Sauerstoff und Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemische geprüft werden.

A. Versuche mit Cuproamminchlorid-Lösung

Herstellung der Cuproamminchlorid-Lösung

In 12,5%igem Ammoniakwasser wurde in Gegenwart von Kupfermetall unter Stickstoff Cuprochlorid aufgelöst. Die farblose Lösung enthielt 0,686 g Kupfer in 100 cm³ (= 0,108 g-Atome Cu/Liter).

1. Absorption von Kohlenoxyd

Es wurden je 88,6 cm³ (n) Kohlenoxyd auf die Pipette gedrückt. Von 185 cm³ Lösung wurden 428 cm³ (n) CO (= 96% der Maximalmenge) absorbiert. Der Absorptionsverlauf ist in Abb. 1 dargestellt.

¹⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Liebigs Ann. Chem. **359** (1908), 100.

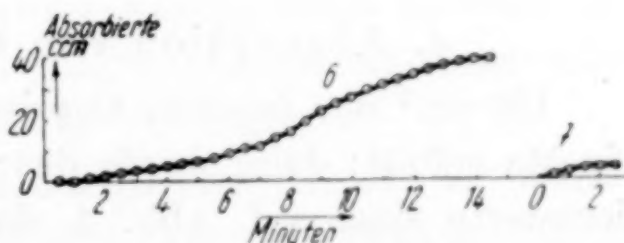
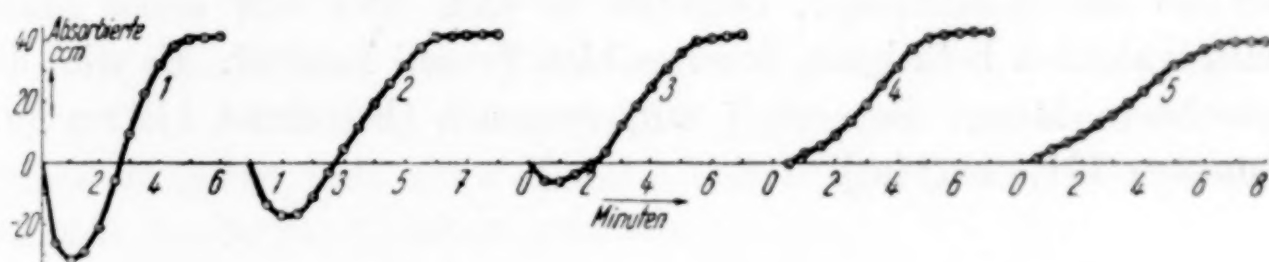
²⁾ W. GLUUD u. W. KLEMP, Ber. Ges. Kohlentechn. **1931**, 505.



Abb. 1. Cuproamminchlorid + CO

2. Sauerstoffaufnahme in der kohlenoxydhaltigen Lösung

Weiterhin wurde untersucht, wie Sauerstoffzufuhr auf die mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung wirkt. Je $44,3 \text{ cm}^3$ (n) Elektrolytsauerstoff wurden auf die Lösung gedrückt und diese geschüttelt. Die Lösung färbte sich sofort blau. Es trat zunächst Volumenvermehrung durch teilweise Verdrängung des Kohlenoxyds aus der Lösung ein. Der Verlauf der Volumenänderung ist auf Abb. 2 wiedergegeben; die Volumenvermehrung ist darin als negative Absorption dargestellt.

Abb. 2. Mit CO gesättigte Cuproamminchloridlösung mit O_2

Die Sauerstoffaufnahme verläuft anfangs so, daß Kohlenoxyd aus der Lösung verdrängt und Cupro- zu Cuprisalz oxydiert wird. Das neu gebildete Cuprisalz oxydiert aber die Cuprosalz-Kohlenoxyd-Verbindung langsam, so daß sich die Lösung zunächst wieder entfärbt unter Rückbildung von Cuprosalz, welches dann das freigewordene Kohlenoxyd wieder aufnimmt. Der Vorgang der Kohlenoxydoxydation verläuft aber so langsam, daß er bei rascher Sauerstoffzufuhr mit der Umwandlung des Cuprosalzes in Cuprisalz nicht Schritt hält. Die zur Oxydation von 1 g Cu^I notwendige Sauerstoffmenge errechnet sich zu 88 cm^3 (n). Demnach hätten für die

hier vorliegende Menge von 1270 mg Cu^I 112 cm³ Sauerstoff ausreichen müssen. Es wurden jedoch 250 cm³ Sauerstoff aufgenommen. Daher muß ein Teil des in der Lösung vorher vorhandenen Kohlenoxyds durch Sauerstoff bzw. das gebildete Cuprisalz oxydiert worden sein.

3. Absorption von Sauerstoff

Jetzt wurde die Absorption von Sauerstoff in frischer Cuproamminchloridlösung (ohne Kohlenoxyd) untersucht. Es wurden

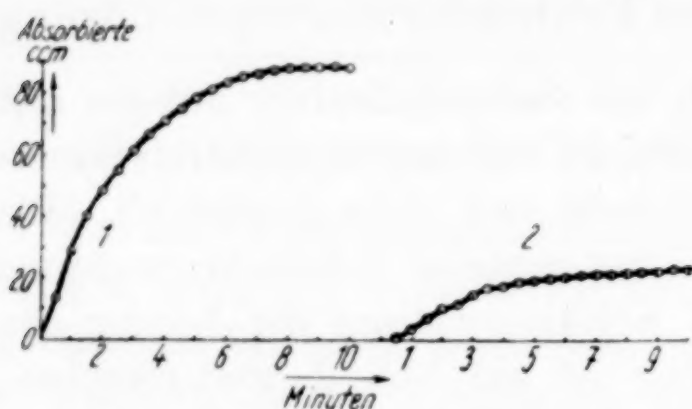


Abb. 3. Cuproamminchlorid + O₂

185 cm³ derselben Lösung, wie sie für die beiden vorherbeschriebenen Versuche verwendet wurde, in eine Pipette gefüllt und Elektrolytsauerstoff aufgedrückt. Die Absorptionswerte sind auf Abb. 3 dargestellt. — Sauerstoff wird von der Cuproamminchloridlösung viel langsamer ab-

sorbiert als Kohlenoxyd, obgleich es sich hier um einen durch Hauptvalenzen betätigten, irreversiblen Prozeß handelt. Es wird die berechnete Menge Sauerstoff aufgenommen [berechnet 112 cm³ (n), gemessen 111,4 cm³ (n)].

4. Absorption von Kohlenoxyd-Knallgas

185 cm³ der frischen Cuproamminchloridlösung wurden in eine Pipette gefüllt; dann wurde das Gemisch aufgedrückt. Die Absorptionswerte sind auf Abb. 4 dargestellt. — Das Gemisch wird anfangs ebenso schnell absorbiert wie reines Kohlenoxyd, aber

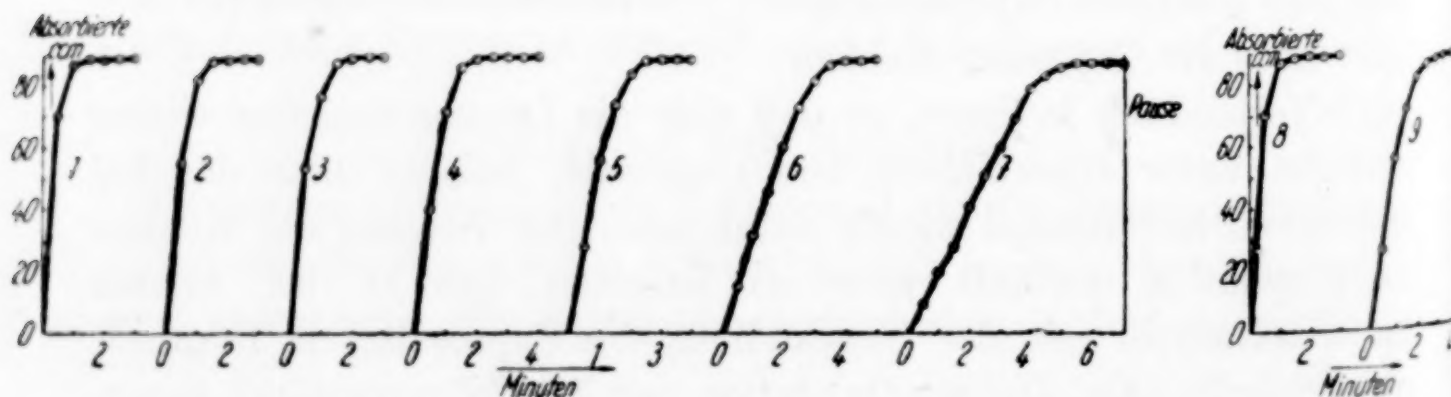


Abb. 4. Cuproamminchlorid + Gemisch 2 CO/O₂

erheblich schneller als reiner Sauerstoff. Jedoch tritt bald eine Verzögerung ein, da das durch den Sauerstoff gebildete Cuprisalz nur langsam durch Kohlenoxyd reduziert wird. Eine Unterbrechung der Gemischzufuhr ruft eine Erholung hervor, da sich inzwischen mehr Cuprosalz durch die weiterlaufende Reduktion mittels gebundenen Kohlenoxyds bilden kann. Jedoch bewirkt dann die mit dem Gemisch neuerdings zugeführte Sauerstoffmenge rasches Nachlassen der Absorption, die bei fortgesetzter Gemischzufuhr ganz zum Stillstand kommt, da schließlich nur noch Cuprisalz vorliegt. Das aufgenommene Gasvolumen ist in gleichen Flüssigkeitsmengen desselben Kupfergehalts bedeutend größer als bei Kohlenoxyd oder Sauerstoff allein; es ist auch größer als die Summe der beiden. Hieraus geht hervor, daß Kohlenoxyd und Sauerstoff sich chemisch umsetzen.

B. Versuche mit den übrigen Cuproamminsalzlösungen

Herstellung der Lösungen

Die Cuproamminfluorid-Lösung wurde durch Auflösen von 6,9 g $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 750 cm³ 12,5%igem Ammoniakwasser und Stehenlassen mit Kupferblech (unter Stickstoff) bis zur Entfärbung bereitet.

Zur Herstellung der Cuproamminbromid-Lösung wurden 14,3 g Cuprobromid in 750 cm³ 12,5%igem Ammoniakwasser unter Stickstoff gelöst und unter Zugabe von Kupferblechstreifen bis zur völligen Entfärbung stehen gelassen.

Die Cuproamminjodid-Lösung wurde durch Auflösen von 19,05 g Cuprojodid in 750 cm³ 12,5%igem Ammoniakwasser unter Zugabe von Kupfermetall (unter Stickstoff) angesetzt.

Zur Herstellung der Cuproammincyanid-Lösung wurden 9,0 g Cuprocyanid in 500 cm³ 12,5%iges Ammoniakwasser gegeben und mit Kupfermetall unter Stickstoff mehrere Tage stehen gelassen. Es hinterblieb viel ungelöstes Cuprocyanid.

Die Cuproamminrhodanid-Lösung wurde durch Auflösen von 12,2 g Cuprorhodanid in 750 cm³ 12,5%igem Ammoniakwasser unter Stickstoff hergestellt.

Zur Herstellung der Cuproamminsulfid-Lösung wurden unter Stickstoff 50 g zerkleinertes Cuprosulfid (Kupfersulfür „Kahlbaum“ geschmolzen) zusammen mit Kupferblechstreifen in 1000 cm³ 10%igem Ammoniakwasser bei häufigem Umschütteln 2 Monate stehen gelassen.

Tabelle 4
Kohlenoxydabsorption in Cuproamminsalzlösungen

Lösung	g-Atome Cu/Liter	Absorptionsverlauf
Cuproamminfluorid	0,122	sehr rasch
Cuproamminchlorid	0,108	sehr rasch
Cuproamminbromid	0,139	sehr rasch
Cuproamminjodid	0,145	sehr rasch
Cuproammincyanid	0,0145	sehr langsam und unvollständig
Cuproamminrhodanid	0,063	sehr rasch
Cuproamminsulfid	0,0126	langsam, aber fast die theoret. Menge

Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd-Knallgas

Die Sauerstoffabsorption verlief in den Lösungen des Cuproammin-Fluorids, -Bromids, -Jodids ebenso wie beim Cuproammin-Chlorid. Der Sauerstoff wurde langsamer absorbiert als Kohlenoxyd; es wurde aber stets die zur völligen Überführung in Cuprisalz nötige Menge aufgenommen.

Die Knallgasabsorption verlief in den oben genannten Lösungen anfangs mit fast derselben Geschwindigkeit wie die Kohlenoxydabsorption, verlangsamte sich dann aber infolge Verarmung an Cuprosalz. Der Sauerstoffanteil wurde auch hier, wie die Analyse der Restgase ergab, vorzugsweise absorbiert.

Bei der Sauerstoff- und Knallgas-Absorption in Cuproamminrhodanidlösung traten Störungen auf, da sich etwas schwarzes Cupri-rhodanid ausschied, das sich in Ammoniak nur schwer auflöst.

Die Cuproamminsulfid-Lösung verhielt sich gegenüber Sauerstoff und Knallgas (abgesehen von der geringeren Absorptionsgeschwindigkeit) ähnlich wie die Cuproamminchlorid-Lösung. Jedoch war hier (infolge der geringen Kupferkonzentration) die Absorption des Gemisches von Anfang an deutlich langsamer als von reinem Kohlenoxyd.

Die Cuproammincyanid-Lösung, die schon eine geringe Menge Kohlenoxyd gelöst enthielt, nahm Sauerstoff nur träge und unvollständig auf. Die Lösung war nach 24 Stunden noch blau, obgleich die aufgenommene Sauerstoffmenge nicht einmal zu Oxydation des absorbierten Kohlenoxyds ausreichte.

Die Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd-Knallgas in den Lösungen der Cuproamminhalogenide wurde auch in Gegenwart von Kupfermetall untersucht. Im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen mit anionischen Cuprohalogenidkomplexen zeigte sich, daß hier das Kupfer in Lösung geht. Aus Cupriamminsalz, das durch den zugeführten Sauerstoff gebildet war, wurde durch Reaktion mit Kupfermetall Cuproamminsalz gebildet; hierdurch war der Kupfergehalt der Lösung entsprechend erhöht worden¹⁾.

Zusammenfassung

Die Art des Halogens im Halogenidrest der Kupferverbindung ist bestimmend für die Fähigkeit, Kohlenoxyd aufzunehmen. Von geringerer Bedeutung ist die Art des Komplexes (Cuprohalogenid-Halogenwasserstoffsäure bzw. Cuprohalogenid-Metallhalogenid). So nehmen z. B. Cuprochlorid-Komplexe besser Kohlenoxyd auf als Cuprojodid-Komplexe. Auch wäßrige Suspensionen von Cuprochlorid vermögen besser Kohlenoxyd aufzunehmen als die der anderen Cuprohalogenide. Auf den Zusammenhang dieses Verhaltens mit den Bildungswärmen der Kupferhalogenide wird hingewiesen. Je größer die Bildungswärme eines Cuprohalogenids ist, desto mehr neigt es dazu, Kohlenoxyd zu addieren, d. h. je mehr „sich die Hauptvalenzen schon betätigt haben, desto stärker ist das Bestreben zur Nebenvalenzbetätigung“²⁾.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktionsfähigkeit der anionischen Cuprokomplexverbindungen gegenüber Sauerstoff geringer ist als gegenüber Kohlenoxyd, so daß aus dem Gemisch beider Gase (Knallgas) vorzugsweise Kohlenoxyd aufgenommen wird. Ferner läuft bei den anionischen Cuprokomplexverbindungen mit verschiedenem Halogenidrest die Befähigung zur Kohlenoxydaufnahme der Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff parallel; letztere ist durch die verschiedenen Wärmetönungen, die beim Übergang der einzelnen Cuprohalogenide in die entsprechenden Cuprerverbindungen auftreten, zu erklären.

Bei den Cuprokomplexverbindungen mit kationischem Kupfer, von denen hauptsächlich die wäßrigen Lösungen ihrer Cuproamminhalogenide näher untersucht wurden, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Cuprohalogeniden bezüglich der Kohlenoxydaufnahme weitgehend ausgeglichen.

¹⁾ H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 130.

²⁾ FR. EPHRAIM, Anorganische Chemie, 5. Aufl., S. 259.

Die Cuproamminsalzlösungen sind gegen Sauerstoff im Gegensatz zu den anionischen Cuprosalzlösungen sehr empfindlich. Aus Kohlenoxyd-Knallgasgemischen wird vorzugsweise Sauerstoff aufgenommen. Jedoch verläuft die Absorption von reinem Sauerstoff in Cuproamminsalzlösung, obgleich ihr der auf Hauptvalenzbetätigung beruhende Vorgang der Oxydation von Cupro- zu Cuprisalz zugrunde liegt, bedeutend langsamer als die Absorption von reinem Kohlenoxyd, die durch Nebervalenzbetätigung zustande kommt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir aufrichtig für die Hergabe von Arbeitsmitteln.

Berlin, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1939